

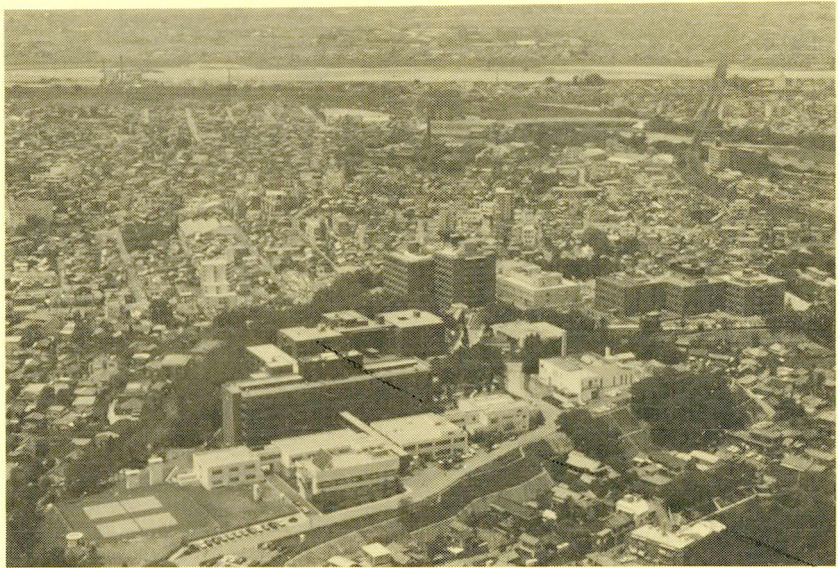
INSTITUTE FOR MOLECULAR SCIENCE

分子科学研究所

分子研レターズ

昭和60年3月

NO.13'85



岡崎国立共同研究機構の全景。

手前左側の建物群が分子科学研究所で，上方を左右に
横たわる川が矢作川である。

目 次

視 点

THE CREATIVE SCIENTIST TODAY

フロリダ州立大（タラハシー）教授 Michael Kasha 1

レ タ ー ズ

月の石をひろう

—Inside Report of Ryudobumon 分子研 武 居 文 彦 2

客員教官の任期を終るにあたって 北大理 大 野 公 男 3

電子構造研究部門での2年間 金沢大薬 谷 本 能 文 5

Six Months at IMS

インディアナ大学 Ernest R. Davidson 7

Impressions of Japanese Culture and Science

フロリダ州立大（タラハシー） Virgil L. Goedken 8

Impressions of OKAZAKI

ダースベリー研究所（イギリス） Godfrey Saxon 11

My Thirteen Weeks at IMS J. ヘイロフスキー物理化学・電気化学研究所

（チェコスロバキヤ） Zdenek Herman 13

Thanks to My Japanese Friends 北京化学研究所 呉 培 基 15

研究室紹介

分子動力学部門（I） 分子研 北 川 禎 三 17

分子動力学部門（II） 分子研 宇田川 康 夫 19

分子基礎理論第二部門（I） 分子研 中 村 宏 樹 22

分子基礎理論第二部門（II） 分子研 那 須 奎 一 郎 24

極端紫外光実験施設（UVSOR） 分子研 渡 辺 誠

春 日 俊 夫 26

岡崎コンフェレンス報告

第20回岡崎コンフェレンス

Photochemical Electron Transfer Assisted by Functionalized Interface

京大工 田 伏 岩 夫 29

第21回岡崎コンフェレンス

Physicochemical Properties of Metalloporphyrins and Hemoproteins with
Unusual Electronic States

東工大 理 小 林 宏
分子研 北 川 禎 三 34

日韓理論化学シンポジウム報告

第1回日韓理論化学シンポジウム

The First Japan-Korea Joint Symposium in Theoretical Chemistry

分子研 諸 熊 奎 治 43

研究会報告

(昭和58年度)

錯体化学における分子科学的研究法の適用と展望

東工大総合理工 大 瀧 仁 志 49

光励起の振動緩和と無輻射遷移 分子研 那 須 奎一郎 50

分子科学における計算機実験の役割と可能性 京大工 中 西 浩一郎 52

(昭和59年度)

ラマン分光法のフロンティア 分子研 北 川 禎 三 54

化学反応と生体に対する磁場効果研究の現状と展望 理研 林 久 治 56

昭和59年度共同研究採択一覧 59

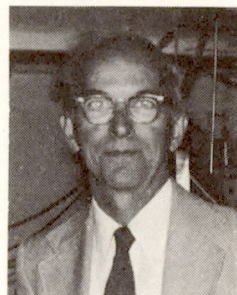
分子研コロキウム 68

編集後記 72

視 点

THE CREATIVE SCIENTIST TODAY

フロリダ州立大学（タラハシー）教授 Michael Kasha



I had the great pleasure to be a visitor in the Institute for Molecular Science in 1979 for two weeks when Professor Akamatsu was Director-General and to serve as a Foreign Counselor from 1982-84 under my friend and colleague Professor Nagakura as Director-General. The many contacts which I had with the faculty of the Institute for Molecular Science and with the brilliant young scientists selected to work at the Institute give great reassurance about the scientific strength of the Institute for Molecular Science and its great future.

One of the themes which I have learned to develop from my own experience in research, and especially in teaching young students, concerns a concept of the stimulation of originality on the part of individual scientists, especially in the face of the growing gigantism of modern research. I ask my Honors General Chemistry students (30 selected from 400): Can a young scientist today, with a fair education in science (B.S. degree, or Ph.D.), discover real novelty in science, using common sense and simple experiments (citing the example of Benjamin Franklin as an educated layman who made fundamental discoveries, e.g., positive and negative electricity)? The students invariably answer in a chorus: "NO! To do new science today one needs lasers, giant computers, teams of scientist, etc., etc."

I say, "Wrong!" It is true that such large and even gigantic machines and groups are needed for much of the development of modern science. But it is still possible, even necessary, to reexamine all of our concepts and even simple factual knowledge to see what we really understand. I can cite many current examples in which truly fundamental new directions of research started with one very curious scientist asking a simple but new question, and answering it with a relatively simple experiment. It is a matter of research attitude. We must realize that we are not at the end of fundamental science development but at the beginning of it. New instruments, better computers, cross-fertilization of fields—all these have their place. But the greatest need of all is the provocative, original idea or thought. We must constantly strive to stimulate originality, and largely speaking, this arises in the attitude induced in the classroom, and in the research group.

レターズ

月の石をひろう

— Inside Report of Ryūdōbumon —

分子研 武居文彦

「流動部門」という言葉を始めて聞いたのはたしか1981年の初夏であった。東北大理学部化学教室の斎藤一夫教授（当時、現錯体化学実験施設長）のお部屋にお邪魔した際先生から説明していただいた。「誰か適任者がいたらぜひ紹介して下さい。」ということで、儀礼的に「はい、わかりました。」とお答えしておいたが、まさかそれに自分が該当するなどとは全く考えてもみず、その内に忘れてしまった。その年の秋になって突然斎藤先生が私の部屋にお見えになって、もし良かったら私に流動部門に参加する気があるかどうかといわれた。私は突然のことで本当に実現できるかどうか疑問をもちながら、決断をためらっているうちに、1983年度の流動部門の概算要求は実を結ばず、この話はこれで終りかと思った。

1982年の秋、再度斎藤先生から話が持ち込まれた時、ついに重大決意をしなければならなくなった。仕事のこと、助手のこと、院生のこと、家庭のことなど考えればきりがなかったが、やはり一番問題なことは仕事であった。私は生来極めて楽観的（悪くいえばオッチョコチョイ）であり、又行って見たいという大きな動機というか山気というか、そういった類のものを持っていた。

最大の山場は助手の説得にあった。幸いにも二人の助手（恒川・細谷両氏）の承諾を得て一気に私の決心は固まった。斎藤先生にOKと報告した後、金研の田中英八郎所長（前）、鈴木進教授（現金研所長）に説明し認めて頂けるようお願いした。細かい経過は省略するが、私が金研での説得に使った論理は、「金研のような大研究所こそが日本の科学発展に寄与するであろう新しい試みを担うのにふさわしい。」ということであった。田中所長は慎重論をとなえておられたが、長倉分子研所長の二度の来仙による説明等で賛成に回られた。「武居さん、私が所長でなかったらいの一番に賛成していますよ。」という田中所長の言葉は印象的であった。また、鈴木先生は終始積極賛成派だった。大学院理学研究科の方は、武田暁研究科長の積極的な意見で支障はなかった。

流動部門の発足は文部省の積極姿勢もあってかなりの話題となったようだ。或る大学の教授会では「流動部門をやると一体どういう得があるのか。」ということで相当な議論となったそうである。

「得」ということについて触れると、私自身が一番期待したことはハード面よりもソフト面である。つまり新しい活動的な研究集団とつき合うことができ、その結果色々な意味で大きな刺激を受けるだろう。それは我々の研究グループにとって必ず良い結果をもたらすにちがいない、とい

うことである。私は研究者にとってそれで十分だと思っている。

東大の久城育夫教授から聞いた話にふれてこの稿を終りたい。久城さんの先生の久野久教授は日本の火山の源であるマグマ発生面が太平洋から日本海に向って45度の勾配で降下していることを火成岩の組成からつきとめ、それが結局プレートテクトニクスでのマントル降下と結びつくという大きな業績を残された。久野先生が晩年ガンに冒され闘病生活をされていた時、テレビでうつし出された月面での宇宙飛行士の作業を見ながら「頼む！その足元の石をひろってくれ！」と叫んだという。私はその話を聞いて深い感銘を受けると同時に成程いかにも久野先生らしいと思った。久野先生の学問研究に対する真剣さ、ひたむきさというのは大変なもので、数々の話題を残された。私は学者の理想像はかくあるべきだと思う。

流動部門の実現に際しては、東北大や分子研はもとより文部省など事務当局の方にも大きな努力を傾けられたときく。

残念ながら私には久野先生の十分の一、いや百分の一位程度の資質しか持ち合せていないが、分子研という月面世界（金研から見れば）の宇宙飛行士よろしく、何か新しい石を発見して生還したいものだ。

客員教官の任期を終るにあたって

北大理 大野 公 男

二年間の任期がもうすぐ終わろうとしている。Time flies like an arrow とはよく言ったものだ。ふり返ってみる時間はいつでも短い。

客員教官としての自分を自己採点すれば文句なしに落第点である。従ってこれから書くことは大変弁解がましくなる。大きな問題の一つは本務の大学における義務が少しも減らぬ点である。減らしてほしいとついつい言いそびれて今に至ったが、考えてみると多少言い難くても申し出て北大の方の義務を減らして貰えばよかったと思っている。正式の任期は多分1年だったと思うが、二年間在任するのが慣習となっているので、特に二年目はそうすればよかったと悔まれる。第二の問題はやはり遠い大学からということである。一日をフルに使おうとなるとどうしても二泊三日という行程になってしまう。それやこれやに自分の怠慢（これが一番 basic な点だが）が加って分子研に寄与する所がなくて終わったのは申し訳ない。

では全く無駄だったかということとそんなことはない。私自身にとっては大変有益であった。教授

会議の定例日が第三金曜（これは幸いにも北大での定例日と全く同じ）なので、その日の午前と夕方は読みたい論文を読み、調べものをするのに落ち着いて使うことができた。北大ではよく電話がかかってくる。それに応待しているうちに半日が経過するように感じることも稀ではない。それが分子研ではない。特に広々とした、静かな情報図書館で、しかも参考すべき雑誌類は完備していて設備は快適ときているから、調べものの律速段階は純粹にこちらの能力になる。

教授会議には比較的良好出席したつもりである（従って北大の方はよく欠席した）。北大と分子研では、教授会（議）の法制上の位置が異なる。しかし分子研ではそれが大学における教授会に近いような役割を果たすように運営する努力が払われている。その点は高く評価されてよい。構成員の規模は北大理学部の場合は約100名、分子研の場合は最近大分増えたが30数名か。これは実のある論議をするのには人数の少ない方がよいにきまっている。その点でこの二年間で殆んど全員が発言し十分の意見交換がなされたのは所長選考についての教授懇談会のみであった（ただしもちろん私が出席していた場合に限っての話である）のは少し淋しい気がする。教授会議構成員の意見は研究主幹会議で所長等に十分伝えられているのであろうが、もう少し活発に意見が出てよいのではないだろうか。

終りに全く個人的な感慨を付け加えることを許されたい。あれはいつのことであったか、昭和36年以前のことであることは確かである。小谷先生から一寸来て下さいなと言われてお伴したのが神田の学士会館、そこにおられたのが森野先生、赤松先生、長倉先生、たしか井口さんはおられなかったような気がする。そこで傍聴したのが物性研は固い物性の研究所だから、柔らかい物性の研究所を作ろうという計画の話だった。昭和39年秋に3年間の海外生活を終って北大に赴任した直後に分子研小委員会が作られ、それが間もなく学術会議の化研連の下のいわば公式な存在となって、分子研創設の計画が進められた。高エネルギー研という大物が前途をふさいでいてどうにもならなかった、苛立たしいしかし一方希望と期待に満ちた2-3年を経て、分子研の創設が決定する。同時に井口さんを室長とする創設準備室ができる。もっとも室員の数には室長を含めて三人位だったか。その頃から人事委員会なるものができて、学士会や、東京ステーションホテル、やがて旧い図書館が一つしかなかった現岡崎国立共同研究機構の敷地でのその建物の中で何十回となく（そう感じられた）会議が開かれて、そのうちに分子研誕生。その分子研が誕生してもう今年には10周年を迎えようとしている。分子研小委員会から分子研誕生まで、私は何らかの形で創設の動きに関係していたようである。その分子研に2年間客員教官として在籍したということは、評点は落第であっても自分としては一種の感慨を持たざるを得ない。

井口さんからいただく年賀状に、例年のように「人は城、人は石垣、人は壕」という趣旨のことが書き添えられている。まことにその通りだと思う。いかに十分に研究設備が備い、費用が潤沢であっても良い研究者がいなければろくな研究は出来ない。良い研究者がいれば、たとえ設備

が貧弱で費用が不足がちであっても（もちろん両方共よい条件であることに越したことはないが）良い研究は生れうるであろう。

今後も分子研外野応援団の一人として、分子研の確実な足どり、大きな飛躍をできるだけ長く眺めていきたいものと念願している。

電子構造研究部門での2年間

金沢大薬 谷 本 能 文

磁場との出会いは16年前に遡る。修論のテーマとして励起3重項状態のゼーマン効果の研究を始めたのがそれである。その頃の分子科学若手の会夏の学校で、磁場中で化学反応をさせたら面白いのではないかと話したことがある。当時は全くの「夢物語」であり、興味はもたれたものの「科学」としてまともに受取られた方は少なかったように思う。58年春より分子研で反応の磁場効果の研究をさせていただくことになったとき、そんなことを想い出した。

分子研では幸いにも有能な研究者達と共同して研究させてもらえることになった。そこで、これ迄のミセル水溶液中の光反応の研究から離れ、分子研では「脱ミセル」をキャッチフレーズにこれ迄と違った磁場効果の研究を試みることにした。研究してみたい系は、気相反応など多数あったものの、これ迄の経験、限られた時間と員数などを勘案して、凝縮相の化学反応（(1)光電子移動反応、(2)電極反応）を中心に研究を進めることにした。とは言っても、当初は磁場効果に欠かせない電磁石も無く、約半年はあっという間に過ぎてしまった。そのうち研究設備も調いはじめ、やがて研究も軌道に乗った。

(1)では、酢酸- α -ナフチルの光フリース転移反応に外部磁場効果・内部磁場効果を、またN-[2-(p-ニトロフェノキシ)アルキル]アニリンの分子内光還元反応で外部磁場効果を見出した。特に後者は、ミセル水溶液などと比べ磁場効果の小さいと考えられる均一溶媒（アセトニトリル）中であるにもかかわらず、約6 KGの磁場により光還元体の収量が約20%減少するという大きな効果であった。分子内反応としては、この他アントラキノ- β -カルボン酸アルキルエステルの分子内水素引き反応についても研究を行った。さらに、以上の研究と若干趣が異なるがN, N', N', -テトラメチル-p-フェニレンジアミンのイソプロパノール中の光イオン化についても興味ある磁場効果を見出した。

(2)は全く未経験の分野であり、坂田忠良助教授の協力を得て研究をスタートした。そして、手

始めにフェロシアン化カリの電極酸化、水の電気分解における酸素・水素発生、あるいは金の腐食といった無機電極反応について研究した。これら無機電極反応における磁場効果は *magneto-hydrodynamic* 効果によるもので、有機ラジカル反応の磁場効果のラジカル対モデルとは全く異なるメカニズムによるものである。しかしながらその効果は予想以上に大きく、数倍というオーダーの変化は容易に起こると言っても過言ではないかもしれない。現在は有機電極反応に焦点を移し検討中であるが、興味深いデータを得つつある。この分野の研究は触媒反応と関連し、今後さらに発展するものと期待される。

この他、59年春より理研の林久治主任研究員が客員教授としてこれられ、気相の化学発光等の磁場効果について着々と研究されていることを付加しておく。

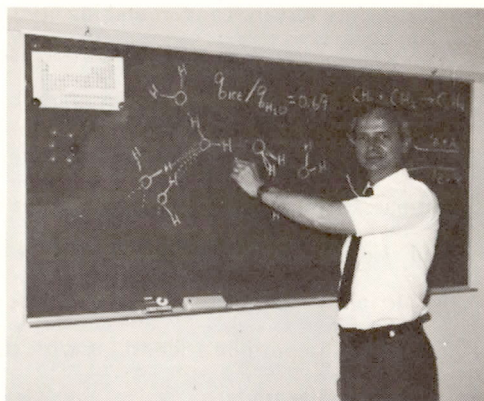
客員部門での2年間は短いものであったが、共同研究者の活躍により、これ迄にない新しい研究を行うことができ、任期満了を目前にした今ほっとしている次第である。また、反応の磁場効果の研究を開始して10年余、磁場効果の研究もやっと「科学」として認められるようになったというのが実感である。しかしながら、未説明の問題も山積みされており、今後より一層の研究が必要であろう。

最後に、研究を行うにあたり御支援下さいました長倉三郎所長をはじめとする分子研の皆様、分子研への出張を快く許して下さいました金沢大学薬学部、伊藤道也教授に深く感謝します。

SIX MONTHS AT IMS

インディアナ大学 Ernest R. Davidson

Recently I spent 6 months at IMS as a visiting professor. My principle goals during this visit were to do some research and to get acquainted with Japanese scientists in my field. I brought with me a 50000 line computer program and spent the first two months just getting this to work correctly on the IMS Hitachi computer. Considering that there is no English language Fortran manual or editor manual, this really went very smoothly. By comparison, after two months in the USA with English manuals available, we have less than 1/3 of the program running on a CYBER 205. The Hitachi is a pleasant computer to use.



After the program worked, it was used to calculate the field gradient in ice Ih. It was also used in the preliminary studies of the preferred proton-ordered structure of ice. This work has since been completed at IMS in my absence. Another project involving dimerization of CH_2 and SiH_2 was also begun during my stay and has since been completed as a collaborative effort. The program is now available at IMS and should prove useful in other studies such as the photo-dissociation of SO_2 . Not every calculation led to immediate publication. A joint project with Prof. Ed Lim on the enhancement of transition rates in Van der Waals' molecules led to negative results. A calculation on methoxy radical gave spin densities which were in good agreement with previous theory but still in poor agreement with experiment. The methoxy results will be included in a paper with other calculations done in Indiana.

During my stay at IMS I gave a total of 14 lectures. Eight of these formed a short course on molecular structure, Jahn-Teller effects, and effective spin hamiltonians. The notes for these were written on transparencies and Xeroxed in advance of the lecture to aid the listeners. I also gave lectures in 6 Japanese universities. As I spoke no Japanese, all lectures were in English. This placed a heavy burden on the younger scientists in the audience who had little experience in listening to English.

My personal experiences in Japan were uniformly pleasant. Because my wife did learn a little Japanese, we were able to travel easily. The Japanese people, at all levels of life, were uniformly polite and helpful. By American standards, Japanese go far out of their way to be friendly to foreigners. Both Prof. Morokuma and Dr. Ohta, in particular, were very helpful in facilitating my research and in making my stay comfortable.

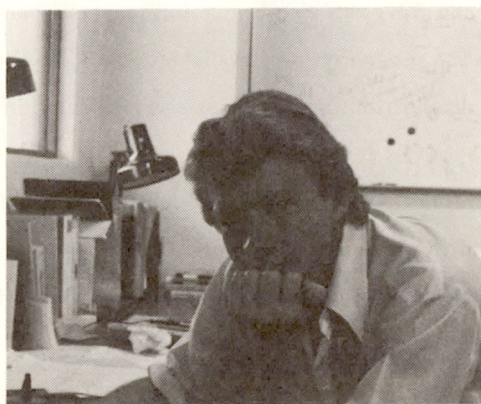
The housing for families is very comfortable and well-equipped. In hindsight I would advise other visitors to pay more attention to the Japanese calendar for holidays and fiscal years. Because of the academic calendar at the University of Washington, I arrived in Japan just before Christmas. A month later or two months earlier would have been more productive. Visitors should also be advised that they will not be able to use the telephone easily.

As do most visitors to IMS, I look forward to opportunities to visit again in the future. I also hope to continue friendships with the many Japanese scientists who acted as my hosts during my lecture tours.

Impressions of Japanese Culture and Science

フロリダ州立大学 (タラハシー) Virgil L. Goedken

I have titled this essay "Impressions" because my four month visit to Japan and the Institute for Molecular Science (IMS) was all too brief to draw hard, reliable conclusions. Yet, some things can be said with certainty. My four month visit was trouble-free. Everything was well arranged for me in advance. I was prepared for what to expect. My host was most kind, generous, and thoughtful in introducing me to life in Japan and Japanese customs. This contributed enormously to the ease of my adjustment to the new lifestyle. My accommodations at Mishima Lodge were more conveniently located (within a few minutes walking distance of IMS), fully furnished with every conceivable household item and designed to make me feel at home.



The Westerner who is visiting Japan for the first time is immediately struck by all things western: western style dress, technology, modern downtown areas of the major cities, and an obsession with sports (baseball in particular). Most Japanese scientists speak some English and a large percentage will have spent some time in western cultures. In short, the first time visitor is blinded by the mirror of things western that conceal the very profound, underlying cultural differences. Individuals differed enormously with respect to personalities. Some were gregarious, forward, and eager to interact with me — others were shy and, at least initially, extremely reluctant to interact.

Some other observations are worth noting: everywhere people appeared to be happy, non-complaining, healthy, and well dressed. There were no indications of the destitute, poorly clothed and unhealthy individuals that can be found in many western countries, including the United States. Despite very dense populations, the cities and streets were always clean. Society appeared to be organized and punctuality is highly prized. The gentleness of interactions among people and the total absence of personal violence, even under very crowded conditions, points to a well integrated and healthy society — and could serve as a model for other civilization.

My research experience at IMS was very positive. The time spent at IMS was the most productive period of my life over any other comparable time period of my life. The laboratories are perhaps the best equipped in the world. All the faculty and staff were very cooperative. Without the cooperation of my laboratory partners I would have accomplished little. The facilities were beautifully and immaculately kept. Instruments were always kept in top working condition. The faculty and staff were very committed to science, working long and hard hours, generally into the wee hours of the morning. There is an unusual degree of rapport among the members of IMS, not only in work, but in play. This sense of community spirit cuts across all levels of staff and facilitates the integration of new members into the IMS community.

For this report to be useful, the following few suggestions or comments are made which might benefit research at IMS. As mentioned, the members are very hard working and the research equipment is superb. However, my perceived notion is that the mission of IMS is to make its facilities available to other Japanese research institutions. However, the support facilities such as the library and secretarial need to be expanded.

My area of research, synthetic inorganic chemistry, is not a major focus of activity at IMS. The library did not have many important monographs in the field that were necessary for the

background literature search for my work. Fortunately, the necessary monographs were generally available in the private libraries of individual researchers. Because of the cooperation of everyone involved, my research efforts did not suffer. But the fact that monographs were in private libraries indicated a need for them in the central library. Furthermore, an important missing element was the lack of modern computerized literature search or retrieval systems available to the researcher at IMS.

Secondly, it appeared, at least by western standards, that the institute needed more secretarial staff. In view of the commitment of the Japanese to advance in science, and the relatively few researchers for the size and facilities at IMS, a considerable amount of talent and productive effort is lost by faculty and staff typing their own manuscripts and letters, or standing in line to copy articles, making slides, etc. A modest investment in increased secretarial staff could lead to a quantum jump in productivity. Unfortunately, the amount of bureaucracy (committee meetings, paperwork, etc.) associated with modest expenditures exceeds that in the United States. The time consumed in such non-productive activity severely limits the time that could be better spent on research.

My final comments address a sensitive issue since they bear directly on the Japanese culture and traditional value system. On more than one occasion, younger Japanese, under 40, asked me why Japanese scientists were not as creative as western scientists. First, this question illustrates the extent to which Japanese scientists are concerned about their image, viz-a-viz the image of Japanese science to the rest of the world. I do not believe that Japanese scientists are inherently less creative. Much creative work is being done at IMS. Out of necessity there has been more emphasis on practical applications than pure research in Japan. Secondly, if there is any truth to the question, I might offer the following observation – that the very cultural values that are the strength of Japanese technology – the value of group effort to problem solving – inhibits creativity.

Creativity springs forth from the individual. The arts, which are synonymous with creativity, arise from individuals. Works of art, be they musical compositions, novels, paintings, or sculptures are never conceived of by group effort. As in the arts, truly creative (or innovative) individuals in science are rare individuals. They also frequently have independent personalities that conflict with group efforts. Because creativity (and also individualism) has not been as highly regarded by traditional Japanese society as group harmony or consensus, people may be reluctant to push their own creative ideas, or if they do, their ideas are not as likely to be received as in western culture. More tolerance for the individual in science would result in

more areas of scientific inquiry.

In conclusion, my visit to Japan was enlightening and inspiring. In all ways, I received more than I was able to give. I heartily recommend a visit to Japan for anyone who is willing to challenge his own beliefs and to consider new approaches to life and to science. Finally, I would like to express my sincere gratitude to all the members of the IMS staff for their kindness and help. I greatly value my experiences and the new friends that I have made. In particular, Professor Tasuku Ito and his wife catered to my every need and deserve special thanks.

Impressions of OKAZAKI

ダースベリー研究所（イギリス） Godfrey SAXON

My first visit to Japan was in July, 1981, in company with Professor Robert Donovan and Drs. Ian Munro, Vic Saunders and Ian Hillier. This was an exploratory mission to look for ways in which scientific collaboration between U.K. and Japan could be promoted, to our mutual benefit. As a result of this a formal agreement was signed by a much more eminent delegation to Japan. This visit took us to various Labora-



tories and Universities, including, of course, the IMS at Okazaki, which is now the key Laboratory in Japan in arranging interchange with the U.K., as The Daresbury Laboratory, in England, performs a similar role for the U.K. SERC.

I little thought when visiting Okazaki at that time that I would be back again in another two years with the eminent title of visiting Professor. My wife and I arrived at Narita at the end of September, 1983, in the tail end of a typhoon. The next day the sun shone and continued to shine nearly every day during our stay. Anybody who has spent the winter months in England will realise what a delight this was to us. We were met at the station by Kosuke and Masako

Shobatake (after a small delay caused by us arriving by Kokutetsu instead of Meitetsu) and here I should like to express our gratitude to these two wonderful people, who never ceased, during our whole stay, to interest themselves in our welfare and activities. Through Masako Shobatake, in particular, we met a number of interesting people from the town and formed lasting friendships. A number of other colleagues, Professors Inokuchi, Ohmine, Kimura, Watanabe and Kasuga, and Dr. Achiba invited us to their homes where we were made well aware of traditional Japanese hospitality. We also enjoyed the company of other visiting scientists from U.S.A. and other countries. We were delighted, last November, to have Makoto and Kasuko Watanabe to stay at our home, during the welcome visit paid by five of my old IMS colleagues to Daresbury. It is also a great pleasure to have Yohji Achiba staying at the Laboratory for a few months.

My wife, Margaret, who had never been outside Europe before our visit to Japan was a little doubtful about how long she would stay. However, the kindness of people, the superb weather and the interesting outings which seemed constantly being arranged, soon persuaded her to stay the whole six months. Indeed she regards the stay in Japan as the most exciting experience of her whole life. We were able to see many of the more interesting and historic areas of Japan, more, I suspect, than many of my IMS friends, who seem to spend all their time working rather than exploring their magnificent country with its interesting traditions. This is one of the differences between IMS and Daresbury which I was interested to observe. Our scientists, whilst being capable of concentrated hard work over long hours, when necessary, try to keep a balance so as to maintain their other interests, such as hobbies, sport, holidays or just relaxing with a book. Another difference which rather surprised me is that it is possible to get promoted to senior positions at Daresbury, whereas, I understand, senior positions at IMS are filled from outside, which may be a little frustrating for young scientists working there.

It was gratifying to me to witness the initial success of the UVSOR ring. Any problems experienced were related to hardware failures. The basic design looks good. I am sure UVSOR will prove to be a useful addition to the wide range of excellent facilities at the Institute. Toshio Kasuga and his team worked very hard to achieve this success. I once estimated that Kasuga san climbed the height of Mt. Everest in one month running up all those steps between the machines, the control room and his office!

I was also grateful for the opportunity allowed me by Prof. Hiroo Inokuchi to pursue my interest in Free Electron Lasers. It was interesting both to tell Japanese scientists about this device and to hear about the work being done at Osaka University. In conclusion, I must again

express my thanks to Professors Nagakura and Inokuchi for inviting me to work at the IMS as visiting Professor, the first to be associated with UVSOR, an honour which I really appreciate. I send greetings to all my old colleagues.

My Thirteen Weeks at IMS

J. ヘイロフスキー物理化学・電気化学研究所（チェコスロバキヤ） Zdenek Herman

Some time ago I read that to a foreign visitor Japan brings new surprises at a rate of one per day. I gladly confirm this: there was a fresh surprise – if not several – daily during my three-month stay in Japan. And all of them were pleasant surprises.

This was my first visit to Japan and I was looking forward to it with great expectations. I was not disappointed. During the few months I had the pleasure of spending in this country I learned so many new things about her beautiful nature, her polite, pleasant and helpful people, her culture, history, arts and crafts that



my head kept spinning around. But I was absorbing this information gladly and with zest.

Of course, the main purpose of my visit in Japan was to carry out research at the Institute for Molecular Science and it was in the laboratory where I spent most of my time. The institute was one big pleasant surprise. I thought I knew enough of it, having heard from earlier visitors and being in touch with the work there for a long time (for years I have enjoyed receiving the IMS Annual Reviews). But the reality was beyond expectations. I heard at other places in Japan that IMS is a unique place in this country. I would say that it is a unique place in the world. I was amazed by the facilities available for research which reflect marvelous funding. (You may wonder where else in the world there is a synchrotron entirely available for chemical research.) I think that the projects carried out are interesting, imaginative and up-to-date. And

I like the atmosphere which permeates the life here: congenial and friendly, but at the same time industrious, marked by hard work which does not cease in late evenings and nights.

I heard enough about the history of this institute to appreciate what a novel idea of knowledgeable men it was to propose such an institution thirty years ago, and how much effort it took to bring this idea to life many years later. But it is here — and it is wonderful.

I spent my time at IMS working with Professor Koyano and his colleagues, Dr. Tanaka and Dr. Kato, on a problem of elementary ion-molecule reaction dynamics using state-selected ions. The TESICO techniques they developed and the unique coincidence machine they built has made the laboratory a leading place in this area of molecular physics. Their work has been for many years complementary to our ion beam scattering studies in Prague and I enjoyed using the machine in joint experiments. I believe that we accomplished a valuable piece of work and obtained basically new information on the dynamics of two important elementary ion-molecule processes. There was a pleasant surprise in this work, too: the machine never failed during the many long runs (longest in its history, I was told) we made in the past three months.

My colleagues advised me that — if I want to serve well to the institute — I should not write only about those aspects of my stay which I liked, but certainly stress aspects which I did not like and which need improvement. Well, even when trying very hard I could not think of any substantial matters toward which I would have real reservations at IMS. The institute is almost an ideal place for my type of research. Science is very good, projects are up-to-date, people are imaginative (in fact I met several younger people any laboratory in the world would be proud of) and the general atmosphere is good for good research; there are many seminars and talks to exchange information and the speakers are more than often very prominent scientists. Perhaps one comment in this respect: I found discussions after seminars somewhat weak and slow to start, simply lacking the sound aggressivity with which the students ought to ask questions. I was told the reason was the language barrier and I can understand that: it is hard for a young Japanese student to learn English; the principle of microscopic reversibility tells me so. However, because English is not my mother tongue, too, I may say that we all had to learn it one way or another. There is no way around it. I like to tell to my students: you have the right — if not a duty — to ask the speaker a question and do not mind the language problems; as long as you are genuinely interested in the subject, nobody will be offended. And this could be my message to the younger colleagues at IMS, too.

In conclusion, I would like to thank all people at the Institute for Molecular Science who

helped to make my stay so exciting and so enjoyable. In particular, I would like to express my thanks to Professor Nagakura, the director of the institute, and to Professor Inokuchi and Professor Kimura of the Molecular Assemblies Section to which I temporarily belonged. And my appreciation of the hospitality, congeniality and friendship of my host, Professor Inosuke Koyano, and his colleagues, Dr. Kenichiro Tanaka and Dr. Tatsuhisa Kato, goes beyond any thanks.

Thanks to My Japanese Friends

北京化学研究所 吳 培基 (Wu Peiji)

I came to the Institute for Molecular Science at their invitation and participated in the study of organic solid from Jan. 17th, 1984 to Jan. 16th, 1985. From the first day I arrived there I was welcomed with warmth and friendship. All the friends there, including the director-general Prof. S. Nagakura of the Institute and Prof. H. Inokuchi were concerned for me and about my work as well; and this is an important factor which made me work smoothly.



Prof. Nagakura paid great attention to what I was doing and was pleased whenever I told him some progress in my research. And Prof. Inokuchi spent a lot of time in discussion about my work with me, though he was fully occupied all day long. Every Japanese friend that worked with me was very helpful to me whenever I needed a help. All the people in the institute were kind and friendly. Because of all this, I had a very pleasant time. I'll never forget the days I spent there, nor the friends there. I want to express my thanks to all of the members in the institute from the bottom of my heart.

I didn't know Japanese, to say nothing of speaking it. People might think I would meet with a lot of difficulties in both daily life and work. But I did feel otherwise. When I was doing

some shopping and did not know the price, a sales person would write it down on a sheet of paper and try to explain it to me. When I was walking on a street and couldn't find my way, the passers-by would indicate the direction by using a map. Once I was in a restaurant with another Chinese, and as soon as an old man found out that we were Chinese, he offered us a bottle of beer. All these experiences show the friendship existing between the peoples of China and Japan.

The Institute for Molecular Science has only ten years of history, yet it has a lot of modern equipment and facilities and has appointed outstanding scientists as well. What they are doing now is in the forefront of the present-day science. Every one in this institute concentrates himself on his job and working day and night, has accomplished a lot.

Besides, the institute often invites foreign scientists there and also holds international and national symposiums on science, which help exchange experiences in scientific research. This can not only promote the friendship among scientists, but also help develop science and make us advance towards the unknown world.

I hope the institute will play an even more important role and make a break-through in scientific work.

Long live the friendship among scientists!

Long live the friendship between the peoples of China and Japan!

研究室紹介

分子動力学部門 (I)

分子研 北 川 禎 三

故藤山常毅教授が発足させられた当部門は、X線回折や光散乱を用いて液体構造を研究することを主要テーマとしていたが、藤山教授の急逝により、昭和58年4月より私が後を引継ぐことになった。藤山教授と同じく私もミネソタ大学化学科のBryce L. Crawford教授のもとに留学し、赤外分光法を用いて液体の分子運動を調べる研究に携ったが、帰国後は分野を変え、共鳴ラマン散乱を用いて生体分子の構造と機能の関係を論ずる研究をしていた。分子研就任に対する抱負は、振動分光法を鋭く生かした分子構造の研究をすることであった。したがって、グループの再編成をした。発足時からの助手であった加藤直博士が昭和59年4月に都立大に転任されたのを期に、私が加茂川助手と組みラマン分光を、宇田川助教授が後任の田路助手と組んで EXAFS をやるということに進むことにした。

阪大からは、特別協力研究員として寺岡淳二君（59年4月より大阪市大・理・助手）と大学院の小倉尚志、橋本慎二君が当初よりグループに加わり、59年4月には広島大の紙中庄司君が受託学生として加わった。まず最初の目標は、任意の励起波長で何時でもラマン散乱を測定できるシステムを用意し、我々だけでなく所外の多くの人々がそれを用いた実験をできるようにすることであった。それは目標を達成し、406 nm ~ 640 nm の波長範囲でレーザー光を選び、4K ~ 350K までの任意の温度でラマン散乱が測定できるようになっている。

我々の研究目標の第1は、生体分子における電子トンネルとプロトン輸送の機構を分子構造的に明らかにすること、第2は、ヘムタンパク質による酸素の活性化機構を解明すること、第3は、溶液構造の研究である。

よく知られているように、酸素で生きる生物はすべて、電子が酸素に移動する際にプロトンが膜の内外に輸送され、それが生体エネルギー産出の駆動力となる。タンパク質間の電子の移動のメカニズムはよくわかっていないので、そのプロトン輸送とのカップリング機構は全然わかっていないと言っても過言ではない。それを順次解きほぐしていくために、電子移動とプロトン輸送をカップルさせる分子（チトクロム酸化酵素）の反応中間体の共鳴ラマンを測定することを小倉君が担当している。また光で駆動するプロトンポンプであるバクテリオロドプシンの系列については、時間分解ラマン法を用いる。すなわち、2つのパルスレーザーを用い、1つ目のレーザーでプロトンポンプを始動させ、それより任意の時刻の後に2つ目のレーザーを発振させて、後の

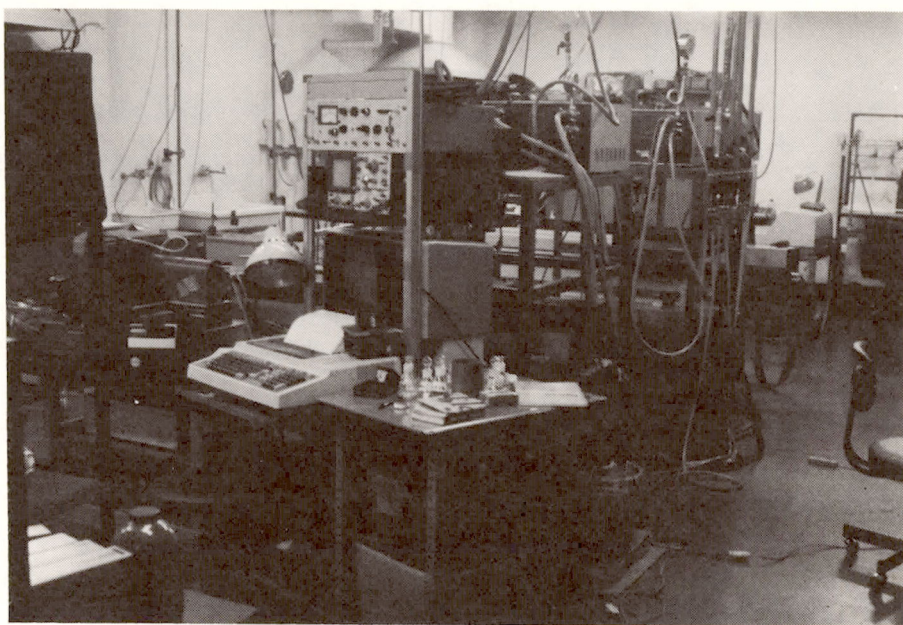
レーザー光でラマン散乱を測定する方法である。加茂川助手がそのシステムを組立てマイクロ秒の中間体の共鳴ラマンが測定された。

第2の目標であるヘムタンパク質と酸素の問題では、その反応中間体として高酸化状態鉄ポルフィリンができることは確かであるが、例えばFe^{IV}ポルフィリンやそれよりも高酸化状態にあるものの分子構造がよくわからない。共鳴ラマンで鉄ポルフィリンの状態を見ること、そして、タンパク質の役割を明らかにすることが目的である。ダイオードアレイを検知器とする高速ラマン測光法を用い、Fe(IV)=O伸縮振動によるラマン線を酵素反応中間体の中に初めて見つけた。これを橋本君が担当している。また酸素運搬体のヘモグロビンについては、北川が多くの所外共同研究者と研究を進めている。

第3の目標の達成のために、精度の高い差ラマン分光システムを加茂川助手が組立てた。これは強度（たて軸）の差を測定してスペクトルのシフトを得ることを基本的な考えとしており、モノクロメーターの分解能より小さいシフトを実測することができる。検知器にダイオードアレイを用いることがその特色で、コンピューターによるデータ処理を可能にしている。その結果、例えば溶媒のピークに埋もれて観測できなかったような弱いラマン線を見ることができるようになったので、測定可能な濃度範囲を少なくとも1桁は下げた。これを用いて界面活性剤がミセル溶解から分子溶解に移行する過程を追う研究をすることができた。またメタノールが水と混合するとき、その濃度に応じて異なる構造が作られるが、そのときにメタノールとメタノールの相互作用や、メタノールと水との相互作用がどの程度変化するかを差ラマン分光法から知ることができる。そのことを加茂川助手が初めて証明した。その測定システムを用い、エタノールと他の液体（水、四塩化炭素、等）との混合の様子を紙中君が調べている。

以上の稼動中のシステムに加え、59年4月にピコ秒YAGレーザーを設置していただいた。ピコ秒の測定になると検出系まで全部をそれに合わせていかねばならないので、2年計画で拡充する予定であるが、その目標の1つはピコ秒ゲートによる蛍光性試料のラマン散乱の測定である。一般に蛍光はナノ秒の寿命をもつことが多いが、ラマンはピコ秒で出るので、ピコ秒ゲートをかけると蛍光に妨害されることなくラマン散乱が測定できるだろうという期待をもっている。このレーザーのもう1つの目的は、ピコ秒反応中間体の測定である。例えばシスートランス光異性化反応中間体の共鳴ラマンをダイオードアレイ検知器で測定することを、客員助教授の浜口氏のグループが計画し、テストにかかろうとしている。

次の段階では、200 nm:附近の紫外レーザー光を励起光源にしたラマン分光をできるようにしたいと考えている。例えば、タンパク質のチロシンだけを見るときか、トリプトファンだけを見るときを、レーザーの波長選択により実現させ、タンパク質中の電子トンネル効果の研究に応用していきたいと計画している。



ラマン散乱測定室

分子動力学部門（Ⅱ）

分子研 宇田川 康 夫

分子動力学部門は1980年1月に藤山常毅教授が東京都立大学より転任して本格的な回転を始めたが、その前年秋には既に大学院生の伊藤信幸、兵頭志明、飯田文郷、祖父江孝の4君が東レ社宅で共同生活をしながら新しい研究室の建設に着手していた。そして加藤直助手の着任、受託学生湯田坂雅子さんの参加と続き、さらに約半年遅れて9月に宇田川が、翌年春に加茂川恵司助手とリサーチフェロー五十嵐良作君が加わって態勢が整ったが、入れ代りに湯田坂、飯田、祖父江の各氏は受託学生の課程を終了してそれぞれ横浜国大、飯田岩垂法律特許事務所、旭化成にと新たな活躍の場を求めていった。

発足時の本部門は分子研としては例外的にスタッフより大学院生の多い若々しくバイタリティーに溢れた集団であり、都合で夜になることの多かったセミナーは深更に及ぶことが通例であった。

毎回の要約は製本されて都立大での藤山研の記録と共に手許に保存してある。

光散乱を中心手法とする都立大以来の液体構造の研究は分子研に移って機器が一新すると共に飛躍的に発展し、溶液の混合状態のミクロな考察から“moving unit”の提唱、相分離のメカニズムの分子レベルでの研究と続いていった。その他にもNMRによる塩析効果とかCARSの偏光特性を利用した溶液中の分子間相互作用などの液体の問題は勿論のこと、吸着分子や高振動励起状態の研究にも手を広げる一方では得意の気相分子の振動回転構造の解析や吸収の絶対強度の測定も続け、驚異的な数の論文が生産されていった。更に、1981年度の臨時事業費により新しいプロジェクトとしてX線散乱、吸収による液体構造の研究を発足させることとし、9月には田路和幸技官が着任した。一方で小生らは以前からの研究に沿って気相でのイオンや会合体のレーザー分光を行いながら時間分解ラマン分光の準備を進めていた。

そうした状況の中で突発したのが藤山教授の急死という思いもかけぬ事態である。午後になっても研究所に現れず、前夜のうちに幽明境を異にした姿をひとり住いのアパートに見出したのは1981年11月19日のことであった。健康の悪化はもとより承知してはいたが、そこまでとは思ってもみなかったのは誠に迂闊の極みである。

事後処理に追われて数週間は瞬間に過ぎていったが、明らかに必要なことは将来を見通しての対応、特に多少拡散気味であった部門としての研究テーマの取捨、選択であった。多くの人に相談に乗って頂き、半年近く考え、勉強した挙句、X線吸収スペクトル、いわゆる“EXAFS”による非晶質物質の構造研究をひとつの中心課題として推進していく事を決意した。これは藤山教授のX線装置の導入の意図と同じではないが、整然と理解し得るものよりも混沌の中に研究の針路を求めようとした故教授の影響による所が大である。

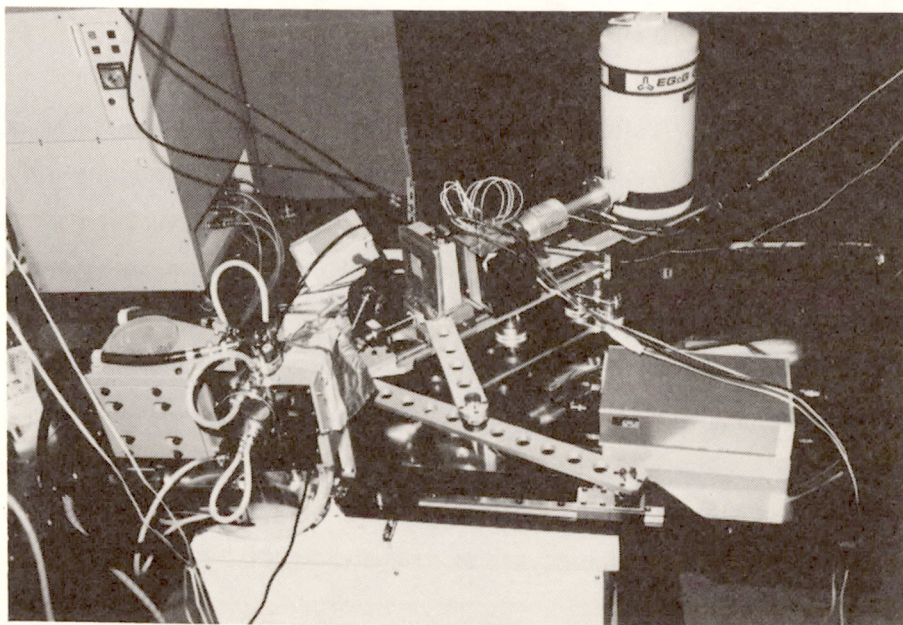
その後1年余は装置作りに追われたが、田路君の努力によりRev. Sci. Instrum. 誌の83年11月号に“Laboratory EXAFS Spectrometer”として発表することができた。その時にレフリーからこれまでの報告に較べ“much better and more honest”であるとの評を頂いた。実際類似の装置の報告はいくつかあるものの、実用的に使われているものは他には無いようである。この間伊藤、兵頭両君はそれぞれ溶液の相分離と高振動励起状態の研究により学位を得て日本合成ゴムと豊田中研に就職し、五十嵐君もCARSを利用しての分子会合の研究を続けた後富士ゼロックスに行った。また加藤君は溶液の混合状態に関する理論と実験を結ぶ研究を行った後都立大（清宮研）に移り、加茂川君は高感度ラマン分光のシステムを完成させた。一方では北川教授が着任し、部門全体に新しい刺激と活力とをもたらした。

現在研究のひとつの柱はEXAFSによる不均一触媒の構造と反応性にある。不均一触媒はシリカ、アルミナ等の表面積の大きな担体の上に金属を担持させたものであり、その活性や選択性は製法によって大きく異なるが、様々な微粒子として存在する触媒の構造を原子、分子レベルで

解明することは非常に困難である。EXAFSの特徴は対象物質の存在状態の如何にかかわらず中心原子の周囲の局所構造を決められる点にあり、これを生かしてFe, Co, Ni等を担持した触媒の調製方法と構造の研究を行ってきた。最近では静的な構造の研究から実際の反応条件下での触媒構造の変化に研究を進めつつある。その一例としてメタノール合成に使われるCu/ZnOをあげることができる。この触媒で活性中心となる銅原子の存在形態については諸説あったが、“in situ”セル中でのEXAFS測定は銅原子がいくつかの局所構造をとること、そしてそれは温度や反応気体に依存することを明らかにした。これは超高真空中で行われる多くの表面分析手段に対し、実際の反応槽に近い条件下で測定できるEXAFSの強みと触媒作用研究への寄与の可能性を示すものであろう。この領域での研究は豊橋技術科学大学の上野晃史助教授と受託学生田辺秀二（現長崎大教養）、伊田隆、水嶋生智各君との協力により行われている。

第2の柱とすべく目下努力中なのはEXAFSの相補的手段としてのX線ラマン分光法の開発である。特性吸収帯が軟X線領域に入るため、軽原子にEXAFSを応用することは難しい。しかし非弾性散乱を利用すれば赤外とラマンの関係のように扱い易い硬X線により研究ができる。この観点から現在装置を製作中である。

与えられた頁数の過半が個人的感傷の強い回顧談に終り、現在の研究紹介は駆足になってしまったが、それは毎年のアニュアルレビューで補えるであろう。最後に困惑の時期に的確な助言を下さった長倉所長、広田、井口両教授、および装置の製作に尽力された装置開発室の方々に感謝したい。



EXAFS測定用分光器

分子基礎理論第二部門（Ⅰ）

分子研 中 村 宏 樹

当部門に中村が着任したのは昭和56年8月である。高塚和夫助手が Cal tech のポスドクを途中で切上げて着任したのが翌年の1月で、まがりなりにも研究室としてスタートしてから丁度3年が経過した。その間、中村の着任から翌年の3月迄の半年間お茶の水女子大の広川令子嬢（現姓鈴木）が受託大学院生として滞在し花を添えてくれたが、研究室スタッフが私を含めて3人というグループと呼べる最小単位になったのは理研の特研生だった大崎明彦技官が加わってくれた昭和59年の4月になってからである。しかも、主要研究テーマの1つとして反応素過程の動力学という我々にとって新しい課題に取り組んでおり、まだまだ研究が順調に軌道に乗っていると言える段階にはない。

化学反応動力学を含む原子分子動力学の分野における日本の理論研究者の数は残念ながら非常に少ない（皆無に近い）。従って、我々はこの分野で働く事を1つの使命であるように感じており、同時にその責任の重さをも痛感している。我々が主要研究テーマとして選択したものは次の3つである：

- (i) 準位交差による非断熱遷移の理論。
- (ii) 簡単な分子の励起状態が関与する動的過程の研究。
- (iii) 化学反応素過程の動力学理論の開発と反応メカニズムの理解。

レーザー技術の目ざましい進歩によって励起状態の分光が著しい発展をとげているが、この流れは次第に動的過程の研究の方に向くであろう。実際、両者は表裏一体の関係にあるのである。この意味でも、電子状態の遷移を伴う動的過程の理論的研究は大切である。電子状態間遷移を支配している基本的メカニズムには4つの種類がある。その中の2つは価電子励起状態間の遷移を支配する非断熱結合である。これは、Born-Oppenheimer 近似からのずれによるもので、原子核の相対運動によって引起される電子状態の変化と分子の回転運動（コリオリ相互作用）によるそれである。我々は今迄に、一次元問題に対して両者を統一的に扱う事のできる半古典的理論を完成した。更に、トンネル型の非断熱遷移の一般的理論を開発したいと思っている。この問題は孤立分子の問題に限らず固体表面における吸着分子の動的過程や凝縮系における相転移など広範囲にわたる問題の基礎となるものでもある。以上が、上述の(i)の課題で、受託学生であった広川さんが協力してくれた。

リードベルグ状態とそれよりも高い励起状態（連続状態に埋もれた自動電離状態）は総称して

超励起状態と呼ばれる。これらの状態の関与する動的過程を支配している物理量が2つある。それは、前者を特徴づける断熱的量子欠損（核配置を固定したときの量子欠損）と後者を特徴づける（やはり核配置を固定したときの）自動電離の幅（電子相関に起因する）である。量子化学的手法による分子の電子状態の研究が盛んであるにも拘らず、高励起状態に対するこれらの情報はあまりにも乏しい。水素分子の高励起状態についての情報を我々自身で計算し、その動的諸過程の研究を進めている。動力学理論としては多チャンネル量子欠損理論を用いる。今後は、量子化学者の協力も得て他の分子にも挑戦し、出来れば超励起状態の性質を系統的に理解する努力をしたいと思っている。以上の研究が上述の課題(ii)で、北里大学の高木秀一氏との共同研究の形で進めている。

最後に(iii)について紹介する。反応素過程の理論研究は世界的に見ても現在必ずしも明るい状態にはない。中々良い突破口が見つからず苦労している状況で、計算機による数値解がむしろ先行している。数値解のプログラムを整備して計算可能な反応系を具体的に調べていくという事もある意味では重要であるが、我々は、苦しい事を承知の上で敢えて新しい理論の構築に挑戦する道を選んだ。数値を出す事よりもメカニズムの理解を助けるような理論を作りたい訳である。我々の考えは次の通りである：通常、座標空間かあるいは運動量空間でしか定義されていない量子力学を位相空間に写像しそこで定義される古典力学を自然な形でうまく利用する新しい半古典的理論を構築する事。これは容易でない茨の道であるが、1つの近似理論体系を作り上げる事は出来た。しかし、この有効性等についてはまだ今後の研究に待たねばならない。この問題には高塚助手が中心になって取組んでいる。反応動力学のメカニズムが本当に分ったと言える為には、ポテンシャルエネルギー曲面のどの部分がどう効くのか、その際各自由度に分配されたエネルギーがどういう役割をするのかを知る必要がある。最も簡単な3原子系について超球座標と呼ばれる新しい座標系を用いてこの観点からメカニズムを追求する事を大崎技官が中心になって進めている。

上述の活動以外に原子力研の白井稔三氏との共同研究でイオン化衝突過程の研究も行っているが頁数の制限もあり詳細は省略する。

最後に、若い人達への呼びかけを述べて研究室紹介を終えたい。いささか我田引水かもしれないが、動力学の研究が将来ますますその重要性を増していくことは確かだと思っている。それにも拘らず、日本におけるこの分野の理論研究は非常に淋しい状況にある。若い研究者が育たないと言う事は深刻な問題である。現存の動力学理論がまだまだ幼児期にあって、一般の“化学”や実験家にとってあまり役に立たないと見えるのもある程度事実であろう。しかし、だからこそ今後の発展を目ざして多くの研究がなされなくてはならない筈である。若手研究者がこの分野に興味を持ちどんどん飛び込んで来てくれる事を祈っている。その為に、我々に少しでも手助け出来る事があれば、どういう形にしろその労を惜しまないつもりである。これは我々一研究室だけの

問題ではないのだから。

分子基礎理論第二部門（Ⅱ）

分子研 那 須 奎一郎

当研究室は昭和57年11月に東京大学物性研から那須が着任し、翌58年2月に林が同じ研究所から着任してスタートした、生まれたての研究室である。研究の主なテーマは一言で要約すると『有機固体中での相転移と素励起、及びその緩和』に関する理論的研究である。

自然界にある全ての物質の構成単位は原子であり、原子が数個組合わさって分子を作り、更にそれが1 cm³当たり10²³個程集合して固体を作っている。その意味では、原子や分子は孤立した体系 (Closed System) を作ってはず、不断に他の原子や分子と相互作用しており、熱や光という形でエネルギーの流入流出、電子やプロトンの様な粒子の流入流出のある開放系 (Open System) になっている。従って分子（原子）はそれ一個のみにても多様な個性を持つものではあるが、この開放系という条件下で種々な形で集合して物質を形づくる時には、更に多種多様な変化に富む巨視的性質（物性）を示す事になる。

この点に於いて最も興味ある問題は分子の微視的レベルでの個性とそれが集合した際に発現する巨視的物性との関連である。分子の微視的性質が単純な総和則によって巨視的物性に短絡している場合はほとんど存在せず、ある性質は分子同志相互に増幅し合って巨視的秩序（相）を形成しようとするが、一方、他の性質はこの秩序形成の犠牲となり分子同志相互に相殺し合って、固体全体としては消えてしまうという事が頻繁に起こるのである。卑近な例で恐縮であるが、『自民党と野党とでは各都市段階での得票率では大差がないのに日本の総理大臣は自民党から出る』という政治的現象によく似ている。

更に、このようにしてある点（転移点）を越えて相秩序が一度形成されてしまうと巨視的性質は分子レベルでの微視的根拠とは比較的關係となり、一人歩きをはじめ、巨視的性質同志の法則性に従う事になり、時には分子の微視的性質からは予想もしなかった様な異常な結果をもたらす事さえある。

この事は、逆の立場から考えると、分子レベルでの微視的性質の僅かな相違を活用する事により巨視的物性の設計と制御が可能になる事を我々に示している。

当研究室の主な目的は上記のような観点に立ち、特殊な長距離秩序（相）や集団運動（素励起）を示す新しい分子性結晶を合成するために、その指導原理を理論的に導き出すことである。現在注目されている超伝導相，CDW 相，SDW 相，スピン・パイエルス相，強磁性相などは，結局，要約すると分子の最外殻にある不対電子が持つ3つの基本的性質（遍歴的性質，電子相関，電子格子相互作用）と，これに加えて格子振動の量子性という第4の要素の対立と協調の結果として起こっている。従って，これら4要素を典型的ないくつかの場合にモデル化しておき，その組み合わせと強さを広範囲に変えたとき起こりうる相と素励起の特性を理論的に解明すれば新物質の性質を予想することが出来ると考えられる。現在はこの考えに立ち，主に，ハロゲン架橋混合原子価錯体，共役 π 電子系，電荷移動型錯体等を例にとり光学的素励起の緩和過程，有機強磁性や超伝導性の発現機構等々の解明を進めており，それぞれ実験との良い一致を得ている。

また，アルカリ・ハライドのようなイオン結晶中で負イオン空孔に束縛された電子が，光励起された際に起こす無輻射遷移，ホット・ルミネッセンス，共鳴ラマン散乱等々の，ピコ秒レーザー分光に関連する理論的研究も行っている。

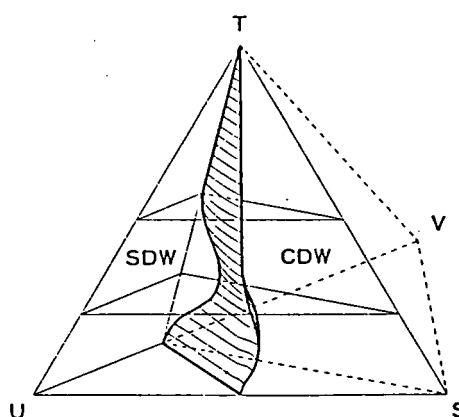
以下現在までの研究成果の一部を具体的に紹介する。

1) 一次元パイエルスーハバード・モデルに関して，

電子の遍歴性（分子間，又は原子間共鳴積分）を T ，分子間電子－電子斥力エネルギーを V ，分子内斥力エネルギーを U ，分子内電子－振動相互作用エネルギーを S とする一次元パイエルスーハバード・モデルに基づき基底状態，光学的励起状態及びその格子緩和過程に於ける電子相関と電子格子相互作用の対立と協調の様子を解明する。まず格子振動に関しては断熱近似を用い，電子に対しては平均場とRPAを結合した近似で，基底状態の相図を求めると第1図の様になる。つま

り，おおまかに言えば，

$S + 2V = U$ を境にして CDW と SDW に分かれ，中間層が分子内電子－格子相互作用の働く場合は存在しない事がわかる。相図の中央でSDWが $S + 2V = U$ の面をこえてCDWを侵食しているのは両者の素励起の相違による。CDWでは素励起は電荷移動型三重項エキシトンでありパイエルス・ギャップと同程度の励起エネルギーであるが，一方，SDWの素励起は音速型分散を持つ反



第1図 三元相図

強磁性マグノンであり、マグノン励起の方がはるかに強いので侵食が起こる。この相図により、CDW 中でのエキシトンの格子緩和状態も解明され、一次元ハロゲン架橋型混合原子価錯体に於ける実験結果ともよく一致する。

2) F 中心のホット・ルミネッセンスに於ける偏光消失に関して、

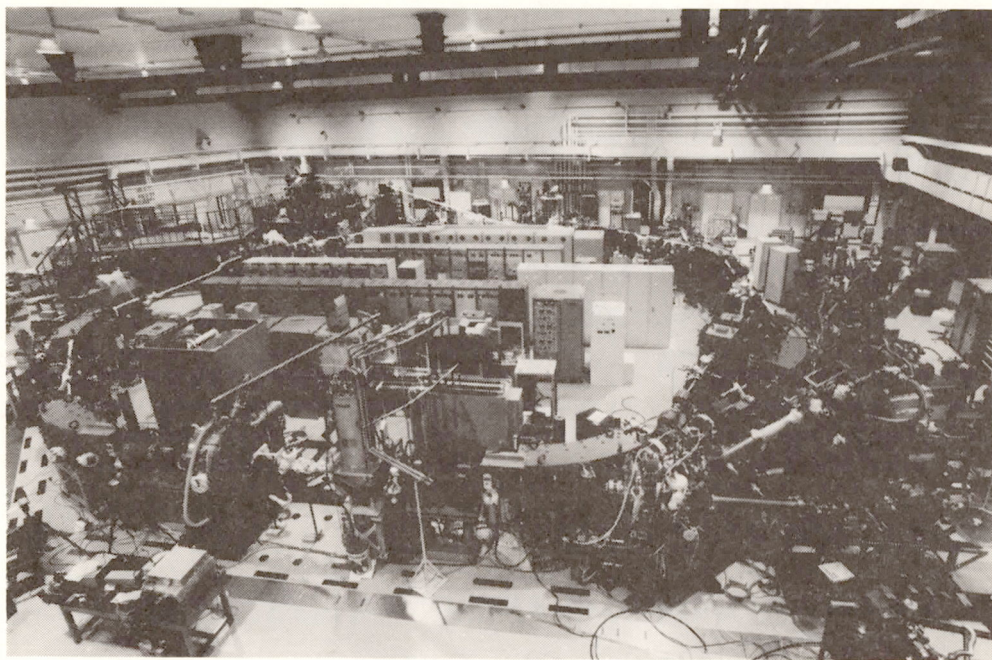
F 中心とはアルカリ・ハライド結晶中の負イオン空孔に電子が一個捕獲された状態の事であり、アルカリ・ハライドという誘電物質に侵された水素様原子とみなす事ができる。従って $2s$ と $2p$ 状態は偶然縮退をしているが、全対称振動 a_{1g} と結合する事によってわずかに縮退がとける。従って、これを今かりに p_z 方向に偏光した光で励起したとすると $2p_z$ から t_{1u} 振動を介して $2s$ へ無輻射的に遷移し、更に $2S$ から $2p_x$ ($2p_y$) へ遷移していくので放出光の偏光度 ($\equiv \Delta P$) は共鳴ラマン散乱 (R. R. S.), ホット・ルミネッセンス (H. L.), 通常の発光 (O. L.) の各々に於いて特徴のある変化をする。これを理論的に解明する為に我々は統計力学的モデルに基づき、共鳴二次光学過程の全成分 (R.R.S.+H.L.+O.L.) を系統的に求める理論を導き、計算を実行した。この結果によれば、R. R. S., H. L., O. L. の三成分は不可分の形で重なり合い全体として偏光の消失をもたらしている事が一瞬のもとにとらえられる。

極端紫外光実験施設 (UVSOR)

分子研 渡辺 誠, 春日俊夫

極端紫外光実験施設は昭和57年4月に発足しました。スタッフの数は井口施設長のもとに現在9名です。春日が光源の、渡辺が観測システムの責任者をしております。光源担当として米原助手が在籍しております。(観測システム担当の助手は60年度採用の予定です。) この施設をもちたてる技官チームのメンバーは酒井班長、松戸係長、木下、蓮本、山崎、中村各技官の6名です。なお、福井大工中川氏に客員助教授として59年度より協力を得ています。

本施設は光源として600 MeV の電子シンクロトロンを入射器とする600 MeV の電子ストレージリング (750 MeV まで増強可) をもち、それから放出される2000 ~ 10 Å 領域の極端紫外光を分子科学および関連分野の研究に供するものです。リングの全景は写真を御覧下さい。放射線防護のためにこれらは地下に収納されており、その地上には2面のテニスコートがあることは皆



ストレージリングの全景

様御存知の通りです。電子エネルギーの選択にあたっては多くの分子に含まれている炭素、窒素、酸素の K 殻の電子の励起ができることを考慮しました。先年度導入した超伝導ウィグラーを用いると $2 \sim 3 \text{ \AA}$ 付近までの短波長の光源として利用することができます。光源本体の製作は56年度より開始し、58年11月10日に試運転に成功しました。折しも、イギリスのダースベリ研究所から加速器物理の専門家のサクソン氏が外国人客員部門教授として来所中でありました。その時の電子エネルギーは 450 MeV 、電流は 1 mA 以下でしたが、現在ではそれらの値は 600 MeV 、 200 mA となり、 100 mA 貯蔵時での寿命は約2時間となりました。製作にあたって内田技術課長の多大な協力を得ました。また高工研木原氏、東大核研吉田氏、片山氏および京大原子炉高見氏には顧問になっていただきました。さらに多数の方々に協力していただき、この紙面を借りまして御礼申し上げます。現在 150 \AA 以上の準単色光（バンド幅 $\approx 10\%$ ）を得るアンジュレータや 170 ns で繰返すパルス光を得るための単バンチ運転の整備が進行中です。最近リング内電子の運動学の研究も開始しました。特に電子ビームの電流値を大きくするとビーム内に残留ガスイオンが取り込まれ、電子ビームの断面積が増大する現象は解決しつつあります。

UVSOR の利用者には所内と所外の利用者がいます。所内の主な利用者は分子集団研究系井口、小谷野、木村、正畠グループで、独自のビームライン（分光器、測定器を含む）をもっています。それらは BL8B2（固体光電子分光装置＜PGM＞*）、BL3B（気体化学反応素過程実験

装置＜直入射＞), BL2B2 (分子線光イオン化分光・光電子分光装置＜瀬谷＞), BL2A (気体光化学蛍光分光装置＜瀬谷＞) です。上記の分子集団系のメンバーは利用者であると同時に UVSOR 計画の推進者でもあり, UVSOR の運営に参加しています。これらのビームラインを利用したいときは協力研究に申し込むことになります。UVSOR 施設では施設利用のためのビームライン製作, 維持を担当しています。59年度には BL8A (持込み用) を公開しました。60年度前期には BL6A2 (固体吸収測定装置＜PGM＞), BL7A (固体吸収測定装置＜結晶＞), BL7B (固体分光測定装置＜瀬谷＞) を公開する予定です。60年度中には気体用のビームライン BL1B＜瀬谷＞, BL2B1＜斜入射＞, BL3A＜定偏角＞や赤外・遠赤外ビームラインを製作する予定です。施設利用のビームラインの建設にあたって所内・所外の多数の方々の協力をいただけてきました。特にビームライン・分光器の光線追跡では大阪市大工石黒氏に, 結晶分光器では京都教育大村田氏, 阪大教養松川氏に, BL7B では三谷氏を中心とする装置開発室のメンバーに多大な協力を得てきました。なお協力研究, 施設利用とも放射線従事者の手続きが必要です。所内, 所外を問わず, どしどし御利用下さい。UVSOR 施設の内部でも, 近い将来観測システムの立上げに加えて, 研究を開始したいと思っております。

*＜ ＞内は分光器の名称です。

岡崎コンフェレンス報告

第20回 岡崎コンフェレンス

Photochemical Electron Transfer Assisted by Functionalized Interface

京大工 田 伏 岩 夫

光エネルギーを利用した化学反応に関しては、光エネルギーの有効利用の重要性が認識されて以来、新たな段階を迎えており、ここ数年のこの分野の研究の発展には目を見張るものがある。これらの研究のコンセプトにおける一つの特徴は、光エネルギーによって得られる化学的エネルギーの流れをコントロールすることによって、エネルギー効率の飛躍的向上を目ざすと共に、副反応のない光反応システムを組み立て様としていることにあると考えられる。このような反応システムにおける、エネルギー流のコントロールの為には界面の導入は極めて有効であると考えられ、実際、現在までに成功した研究例を見ても、このことは明らかである。

現在、化学においては、脂質単分子膜・2重膜からマイクロ固体表面に至る極めて広範囲の種類の界面が利用可能となり、そのミクロスコピックな性質についても種々の測定手段によって正確な情報を手に入れることが出来ることから、界面の分子設計が可能となりつつある。こう言った状況のもとで、光励起種から電子を効果的に取り出し、更には後続の反応にそれを利用する反応系が数多く提出されている。その結果、従来の古典的光化学反応の範中を踏み越えた新しいタイプの光化学反応の設計が可能であることが明確になると共に、現在最もホットな研究分野の一つが形成されつつあると言える。本コンフェレンスでは、このような状況をふまえて、光エネルギーをトリガーとする電子移動反応について、現時点での最新の成果を集積・分析すると共に、将来展望に関する意見交換を行うことを目的として、世界のこの分野におけるトップクラスの研究者に参加を呼びかけた。その結果、次の様なプログラムを組むことが出来た。プログラムを見てもわかる様に、日、米はもとより、独、スイス、オランダ、イスラエル等からの研究者の参加が得られて極めて国際色の豊かなコンフェレンスとなると共に、この分野の研究の活発さとその関心の深さを印象づける結果となった。

August 18 (Saturday)

9:00 – 9:10 S. NAGAKURA (IMS Director General)

“Welcome Message”

9:10 – 9:15 I. TABUSHI (Kyoto Univ.)

"Opening Remarks"

9:15 – 10:10 M. GRÄTZEL (ETH, Lausanne)

"Vectorial Electron Transfer in Artificial Photosystems"

10:10 – 10:35 M. KANEKO (Riken Inst.)

"Static Quenching of Ru (bpy)₃²⁺ on Colloidal Prussian Blue Surface in Water Photolysis System"

11:05 – 11:30 T. SAKAMOTO and T. MATSUO (Kyushu Univ.)

"Photochemical Charge Separation Assisted by Viologen Molecular Assemblies."

11:30 – 12:10 F. WILLIG (Max Plank Inst.)

"Conversion of Light into Electrical Energy in Real Molecular Devices"

14:00 – 14:55 T. J. MEYER (Univ. of North Carolina)

"Molecular Control of Photochemical Electron Transfer"

14:55 – 15:35 N. MATAGA (Osaka Univ.)

"Mechanism on Photochemical Electron Transfer in Solution and in Some Organized Molecular Systems"

16:05 – 16:45 I. TABUSHI (Kyoto Univ.)

"Molecular Design of Artificial Photosynthesis"

16:45 – 17:15 M. G. KINNARD and J. L. SESSLAR (Kyoto Univ.)

"Mechanism of Charge Separation and Successive Electron Transport by Using Dimeric Porphyrine"

17:15 – 17:40 M. KARUBE (Tokyo Inst. Tech.)

"Photobiochemical Hydrogen Evolution System"

August 19 (Sunday)

9:00 – 9:55 A. HELLER (Bell Lab.)

"Hydrogen Evolving Solar Cells: Surface Chemistry and Surface Physics"

9:55 – 10:20 M. MATSUMURA, Y. SAKAI, Y. NAKAMOTO and H. TSUBOMURA
(Osaka Univ.)

"Photoelectrochemical Hydrogen Evolution on Amorphous Silicon Electrodes"

10:50 – 11:30 K. HONDA (Kyoto Univ.)

"Light-Induced Electron Transfer through the Interface Modified by Metallochlorophyll L-B Films"

11:30 – 11:55 T. SAKATA (IMS)

"Transient Photocurrent and Luminescence Decay in Photoelectrochemical Systems Studied with a Pulsed Laser"

11:55 – 12:35 G. HODES (Weizman Inst. Sci.)

"Photoelectrochemistry at Electrocatalyst-Modified Semiconductors"

August 20 (Monday)

9:00 – 9:25 K. KEMNITZ, N. NAKASHIMA and K. YOSHIHARA (IMS)

"Fluorescence Decay Characteristics of Adsorbed Molecules: Energy Transfer and Electron Transfer"

9:25 – 10:05 A. J. NOZIK (SERI)

"Hot Electron Effects on the Kinetics of Electron Transfer from p-InP to Aqueous Medium"

10:35 – 11:30 A. MACKOR, A. H. A. TINNEMANS and D. H. M. W. THEWISSEN
(Inst. of Applied Chemistry. TNO)

"New or Modified Electrodes, Catalysts and Electron Relays for the Photoelectrochemical Production of H₂ and CO"

11:30 – 11:55 I. TANIGUCHI (Kumamoto Univ.)

"Photoassisted Reduction of CO₂ at p-Type Semiconductors in Nonaqueous Medium"

11:55 – 12:35 A. FRANK (SERI)

"Electrically Conductive Polymer Layers and Transition Metal Catalysts"

14:00 – 14:55 M. A. FOX (Univ. Texas, Austin)

"Photocatalysis and Electrocatalysis on Chemically-Modified Electrodes"

14:55 – 15:20 H. YONEYAMA (Osaka Univ.)

"Photoelectrochemical Reduction of Carbon Monoxide and Oxygen on p-Type GaP Electrodes Mediated by Covered Metalloporphyrins"

15:50 – 16:15 S. YANAGIDA (Osaka Univ.)

"Reactions of Organic Compounds on Irradiated Zinc Sulfide"

16:15 – 16:40 T. KAWAI and H. KAWAI (Osaka Univ.)

"Photocatalytic Synthesis of Amino Acids and Peptides from Glucose and Organic Acids in the Presence of Ammonia"

16:40 – 16:50 I. TABUSHI (Kyoto Univ.)

"Closing Remarks"

冒頭、Grätzel 教授が半導体コロイド系を用いた人工光合成系に関する講演を行った。Grätzel 教授の講演では、 TiO_2 、 CdS 等の半導体コロイド粒子を使った場合、実際 $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ の微粒子上に 500 コ以上の電子をためることが可能であり、 CdS コロイド上に Pt 及び RuO_2 を担持した系を用いれば、光照射によって水から Pt 側で水素、 RuO_2 側で酸素を発生させることができることを示した他、光増感剤との組み合わせなどについても論じた。Willig 教授は、光エネルギーを受けて化学エネルギーを発生する系を一種の理想的化学機械としてとらえ、その満たすべき条件について熱力学的解析を試み、Free energy flux のコントロールの重要性を示した。次に Meyer 教授は Ru 錯体を光反応中心として、電子受容分子及び電子供与分子を配列してポリマーフィルム上に固定した系を用いて、光による水の酸化分解、 CO_2 の還元などが可能であることを示し、実際、界面のミクロスコピックな設計が、この様な電子移動反応に対して可能でかつ極めて有効であることを述べた。

第 2 日目は日曜日となったが朝から Bell 研究所の Heller 博士の講演があり、半導体を用いる光反応を行う際、光効率を上げるために、光に対して透明な Pt フィルムを形成することが必要で、実際 Bruggenman によって予想された透明金属フィルムの調整に成功したという報告があった。Heller 博士は、これを Metal Wool と呼んでいたが、 Pt の場合 300 \AA 程度の膜で 20% の光吸収が起ることを示された。Hodes 教授は、1 つの CdS 上に Ohmic 型及び Schottkey 型コンタクトをもつ Pt Spot を形成することで、光による水素発生を行えることを述べた。Hodes 教授は講演中、実際にこの形の半導体を用いて試験管中で H_2 の発生する様子を実演され、参加者の感心を集めていた。

3 日目、Hozik 教授は、半導体表面の光照射によって得られる Hot electron 及び Hot hole について、半導体の band 構造との関係について論じ、これらの高エネルギー状態にある電子及びホール光電流効率に及ぼす影響を明らかにした。次に Mackor 教授は、 RuO_2 及び CdS を用いた光反応における H_2S からの水素発生について述べ、その詳細な反応機構を論じた。更に $\text{Ru}(\text{Py})_3$ を光反応中心として CO_2 を還元する時、 Co 錯体が有効な電子リレーの役割をはたすことを見出したことを報告し、この反応の特性について論じた。Frank 教授は CdS 上に導電性ポリマーとしてポリピロールをコートし、更にその上に RuO_2 を担持した系で H_2 の発生を行うと、発生効率が 30 倍以上上昇することを述べ、こう言った導電性ポリマーによる修飾が光エネルギー効率を上げる有力な手段となることを示した。外国から招待講演者の最後として、紅一点女性講演者であった Fox 教授は、各種有機光増感剤を半導体上に共有結合で固定した系における、増感剤の E_T と光電流の関係について述べた後、ナフィオンフィルム上に析出させた CdS の微粒子コロイドによって膜の両面で有効な光酸化還元反応を行うことができるという報告を行った。

紙面の関係上、ここでは日本側からの出席者の講演については述べなかったが、半導体による

光誘起電子移反応の開拓者である本多教授の講演を始めとして、本コンファレンスでは、日本におけるこの分野の研究レベルが極めて高いことが印象づけられた。その為、朝からの長いスケジュールにもかかわらず、討論は、なごやかな内にも極めて活発なものとなり、コーヒブレイクの間も討論が続くなど、世界におけるこの分野のトップクラスの成果を集めると言う本コンファレンスの目的は充分はたすことが出来たと考えられる。

又、本コンファレンスでは、幸いにもほとんどの出席予定者が、前日の17日に分子研に集合することができたので、**Free talking** という形で **title** 分野の研究についてディスカッション及び意見交換を行ったが、各参加者の将来への夢、あるいは本音が語られ有意義な時間となった。又、今回のコンファレンスでは、19日が日曜日であったこともあって、この日は講演を午前中のみとし、昼からは自由時間としたが、この間も参加者の多くが、分子研の新設まもない **UVSOR** の見学を行うなど、分子研の方々の御努力もあって、参加者にとっては楽しい時間となった。

最後になったが、分子研の方々には会議の運営等で一方ならぬ御尽力を頂き、極めてスムーズで活発なコンファレンスとすることができたことに深く感謝する次第である。



第21回 岡崎コンフェレンス

Physicochemical Properties of Metalloporphyrins and Hemoproteins with Unusual Electronic States

東工大理 小林 宏
分子研 北川 禎三

静脈に流れる酸素のついてないヘモグロビンは常磁性であるが、それに酸素が結合すると反磁性になることは、1936年の L. Pauling の研究で明らかにされた。それ以来我国では、小谷正雄先生のグループを軸にヘムタンパク質の磁性に着目した研究が展開され、日本生物物理学会の中心テーマの一つであった。一方ヘム酵素の反応機構は、生化学会にその研究者層が厚く、化学者にとって興味深い“高酸化状態 Fe ポルフィリン”の考えも、ヘム酵素反応中間体として初めて提出され、それで O_2 と Fe との反応が統一的に説明されようとしている。また biomimetic chemistry が最近脚光をあびるようになり、有機金属化学者の間に、酵素反応中間体の本質的な部分を化学的に再現せんとする機運が高まってきている。このように『ヘムタンパク質及び金属ポルフィリンの反応と物性』は、化学会、生物物理学会、生化学会で現在も活発に討論されている研究主題であるだけに、次から次と新しい実験手段がこの分野に投入されてきた。その結果、この数年間に質の異なる情報が相当蓄積され、ヘム酵素の反応機構に関する化学的理解は一段と進んだが、一方では、手段を異にする研究者間の矛盾も出てきた。現在議論されている問題のいくつかは、化学として基本的で興味深いものであるので、本コンフェレンスではそのような少数の問題を集中的にとり上げ、普段学会では顔を合わさない人達が一堂に会して、その問題を総合的に討論することをねらった。そのようなわけで本コンフェレンスは、実験手段を中心に討論主題を組立てた従来の岡崎コンフェレンスと異なり、特別の分子を中心に理論化学、分光化学、錯体化学、有機化学、生化学の人が集まるユニークな企画である。

計画に際しては、小林宏、生越久靖、森島績、柏木浩各氏と北川が相談し、講演者には次の6テーマのいずれかについて、最新のデータを発表していただくよう依頼した；(1) Fe-ポルフィリン π カチオンラジカル、(2) Fe^{IV} ポルフィリン、(3) Fe^I ポルフィリン、(4) 中間スピン Fe ポルフィリン、(5) $Fe-O_2$ 相互作用、(6) 関連する異常酸化状態金属ポルフィリンとその反応性。

ところで、 Fe^I とか Fe^{IV} と表示するときの酸化数が、生化学者の間ではかなり実体に近いものとして受けとられ、無機化学者には実体と必ずしも対応しないが非常に有用な概念として現在も

広く使われている。しかし、最近の電子状態の計算によると、酸化数と電荷とは無関係であることが指摘されている。そこで本コンフェレンスの主題とは別に、『酸化数とは何か?』という自由討論の場を設け、齊藤一夫教授には錯体化学の立場から、また細矢治夫教授には電子状態理論の立場からの御講演をお願いした。この討論は夜の7時30分から行われたが、10時近くまで多くの人が参加して活発な討論が行われた。

プログラム

January 29, Tuesday

13:20 Welcome Message

Saburo NAGAKURA (Director General, IMS)

Chairman A. C. ALBRECHT

13:30 Redoxidation of Metalloporphyrins

H. KOBAYASHI (Tokyo Inst. Tech)

14:00 Five Redox States of Horseradish Peroxidase

I. YAMAZAKI (Hokkaido Univ.)

14:45 One Electron Reduction in Oxyform of Hemoproteins

K. KOBAYASHI & K. HAYASHI (Osaka Univ.)

Chairman A. DEDIEN

15:30 Oxidation of Hydroporphyrins. Implications for A_{1u} and A_{2u} States in Heme Radicals.

E. FUJITA & J. FAJER (Brookhaven Natl. Lab.)

16:15 Nuclear Magnetic Resonance Studies of π -Cation Radicals in Ru (II) and Co (III) Porphyrin Complexes and Their Derivatives Incorporated into Horseradish Peroxidase. Assignment of the A_{1u} and A_{2u} Radical States and Some Implications for the Electronic State of Peroxidase Compound I.

I. MORISHIMA, Y. SHIRO & Y., TAKAMUKI (Kyoto Univ.)

Chairman T. KITAGAWA

16:45 Radical States of Iron (III) Porphyrins: Synthesis, Identification, Structure and Magnetic Properties.

C. A. REED, B. ERLER & W. F. SCHOLZ (Univ. Southern California, U.S.A.)

17:30 Resonance Raman Spectra of π -Cation Radicals of Magnesium-, Zinc-, and Copper

Tetraphenyl Porphins.

K. ITOH (Waseda Univ.)

17:45 General Discussion

18:30 Reception (Buffet Party in Room 201)

January 30, Wednesday

Chairman I. MORISHIMA

9:00 Higher-Oxidation-State Intermediates of Yeast Cytochrome c Peroxidase.

T. YONETANI (Univ. of Pennsylvania, U.S.A.)

9:30 ENDOR of Compounds I of Catalase and Peroxidase.

B. M. HOFFMAN (Northwestern Univ. U.S.A.)

10:15 Resonance Raman Evidence for the Presence of the Fe=O Bond in Horseradish Peroxidase Compound II.

S. HASHIMOTO, Y. TATSUNO, & T. KITAGAWA (IMS)

Chairman T. YONETANI

11:00 Possible Involvement of a High Oxidation State of Cytochrome Oxidase in the Reduction of Molecular Oxygen.

Y. ORII (Kyoto Univ.)

11:30 Resonance Raman Studies of Compound II and Compound III of Horseradish Peroxidase.

J. ZIMMER (Florida State Univ.)

11:45 High-Valent Iron-Porphyrin Complexes Related to Peroxidase and Cytochrome P-450.

M. NAKAMURA (Toho Univ.)

Chairman G. L. CLOSS

13:30 Oxidation States and π -Delocalization in Iron Porphyrins: Resonance Raman Characterization.

T. KITAGAWA (IMS)

14:00 α -meso-Oxyprotohemin IX and Its Oxidation to Biliverdin IX α . Involvement of Fe (I) State and Fe (II)- π -Neutral Radical.

S. SANO (Kyoto Univ.)

14:30 Magnetic Properties and Paramagnetic Resonance of Ferric Porphyrin Complexes

with Intermediate Spin State.

K. ICHIMORI & H. OHYA-NISHIGUCHI (Kyoto Univ.)

Chairman K. OHNO

15:30 Electronic Structure of Metalloporphyrins: Ab initio Calculations.

A. DEDIEU (Univ. L. Pasteur, France)

16:15 Theoretical Study on High-Oxidation States of Fe-Porphyrins

H. KASHIWAGI (IMS)

16:45 On Some Key Processes in O₂ Activation by Iron Porphyrins. Extended Hückel Calculations.

K. TATSUMI (Osaka Univ.)

Special Discussion: "What is the Oxidation Number?"

Chairman S. OTSUKA

19:30 Oxidation Number of Some Ionic Crystals of Iron.

K. SAITO (IMS)

20:15 Quantum Chemical Interpretation of the Oxidation Number by Electron Number Analysis.

Y. HOSOYA & K. TAKANO (Ochanomizu Univ.)

20:45 Comment I. YAMAZAKI

Comment H. KASHIWAGI

General Discussion

January 31, Thursday

9:00 Porphyrin Complexes with Metals or Rings in Elevated Oxidation States.

J. W. BUCHLER (Tech. Hochschule Darmstadt, FRG)

9:45 Tetravalent Ruthenium Porphyrins; Dinuclear Ru (IV) μ -oxo Complexes
[Ru(IV)OEP(X)]₂O.

H. OGOSHI, H. SUGIMOTO, and H. MASUDA (Tech. Univ. Nagaoka)

Chairman T. IIZUKA

10:45 Electron Paramagnetic Resonance and Spectrophotometric Studies of the Peroxide Compounds of Manganese-Substituted Horseradish Peroxidase, Cytochrome c Peroxidase and Manganese Porphyrin Model Complexes.

H. HORI (Osaka Univ.)

11:15 Effects of Axial Ligands on Oxidation-Reaction Sites of Manganese (III) Porphyrins.

M. IWAIZUMI & H. KOMURO (Tohoku Univ.)

11:30 ESR Characterization on the Paramagnetic Active Species Generated in the Iron Porphyrin-Peroxide Model System.

K. TAJIMA, K. ISHIZU, S. SAKURAI, & H. OHYA-NISHIGUCHI

(Ehime Univ.)

Chairman J. W. BUCHLER

13:00 Monooxygenation by Artificial P-450.

I. TABUSHI (Kyoto Univ.)

13:30 Ab-initio MO Studies of Structures and Reactivities of Metal-oxo Compounds.

K. YAMAGUCHI, H. FUKUI, Y. TAKAHARA, & T. FUENO (Osaka Univ.)

13:45 Hydrophobic Corrinoide Complexes.

Y. MURAKAMI (Kyushu Univ.)

14:15 Discussion

15:00 Concluding Remarks

H. KOBAYASHI (Tokyo Inst. Tech.)

以下プログラムにしたがって、コンフェレンスの内容を紹介する。

A. C. Albrecht 教授の司会のもとに会はスタートした。まず最初、小林宏教授により金属ポルフィリンの電子状態が概説され、酸化当量が金属に局在する場合とポルフィリンに局在する場合が実例を用いて示された。続いて山崎勇夫教授が、ヘムタンパク質における5つの酸化状態、すなわち酸化数にして2, 3, 4, 5, 6の各状態の反応性や相互変換反応を説明された。酸化数が異なるものの間には、実質1当量の酸化剤あるいは還元剤が必要であることから、上記の5つの酸化状態が実在するものであることを強調された。その話の中でただ一つ、酸化数6→5の反応が未証明であったが、小林一雄博士はパルスラジオリシス法を用いてその変換反応を確認したという最近の実験結果を説明した。ここで酸化数2と3がそれぞれFe^{II}及びFe^{III}ポルフィリンに対応しているので、酸化数4, 5, 6のものをどのように考えるかが化学として興味ある問題である。

続くセッションでは酸化数5の状態が中心課題でFe^{IV}ポルフィリン π カチオンラジカルのラジカルが a_{1u} 軌道にあるか a_{2u} 軌道にあるかが問題とされた。森島績博士が入院中のため大学院の城氏がNMRを用いた研究結果を講演した。 a_{2u} 軌道はピロールのNやメチンブリッジのところに密度が高いため a_{2u} ラジカルなら C_m-H のNMRシグナルが大きくシフトするであろうし、 a_{1u} 軌道はピロールの C_α, C_β 原子に密度が高いため、 a_{1u} ラジカルでは $C_\beta-H$ のプロトンシグナルが

影響されるはずである。Mg ポルフィリンは a_{1u} ラジカル, Zn ポルフィリンは a_{1u} ラジカルになるが, ペルオキシターゼのラジカルは a_{1u} と a_{2u} ラジカルが熱平衡にある平衡混合物であることが指摘された。

続いて C. A. Reed 教授は Fe^{III} ポルフィリンカチオンラジカルの, IR, メスパワー, NMR, X線結晶解析, 磁化率の測定より分子の対称性と磁性が関係することを指摘した。彼はポルフィリンが平面性を保つ場合とそうでない場合の2つの典型的な Fe^{III} ポルフィリンを合成した。共に Fe^{III} のスピンは $S=5/2$ であるが, ポルフィリンラジカルの $S=1/2$ との関係で, 一方は $S=3$ をとり, 他方は $S=2$ をとることをまず実験的に確認した。平面性が保たれていると, ラジカルをもつ軌道が a_{1u} であっても a_{2u} であっても, Fe の 3d 軌道 ($a_{1g}, b_{2g}, e_g, e_g, b_{2g}$) とは対称性が異なるので重なりはなく, スピンは独立であるから全部平行になる, それに対して対称性が低くなり C_{2v} までおちると, a_{2u} 軌道は a_1 対称をもつことになり Fe の d_z^2 や $d_{x^2-y^2}$ と同じ対称性をもつことになる。その結果, それらの軌道間に電子雲の重なりが生じ, スピンは逆平行に並ぼうとするため, $S = \frac{5}{2} - \frac{1}{2} = 2$ となることが説明された。Fe^{III} ポルフィリンカチオンは Fe^{IV} ポルフィリンと同じ酸化状態にあるが, 軸配位子が O 原子の時は Fe^{IV} 構造が安定化され, Cl⁻ や ClO₄⁻ 基のときは Fe^{III} ポルフィリンカチオンが安定化されることも合わせて説明された。ポルフィリン π カチオンラジカルが共通に 1 本の強い赤外吸収帯 (TPP で $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$, OEP で 1530 cm^{-1}) を与えることは興味深い。続いて伊藤紘一教授が, 金属ポルフィリン π カチオンラジカルの共鳴ラマンを説明した。中性からラジカル状態にしたときに $C_\alpha-C_m$ 伸縮と $C_\beta-C_\beta$ 伸縮を含むラマン線が低波数シフトを示す。このことは, $C_\beta-C_\beta$ が反結合で $C_\alpha-C_m$ が非結合性の a_{1u} 軌道から電子が抜けると考えるより, $C_\beta-C_\beta$ と $C_\alpha-C_m$ の両方が結合性の a_{2u} 軌道から電子が抜けてラジカルになったと考えた方が合理的であることが指摘された。

第1日目の夜は, 長倉所長に出席していただいてレセプションが開催された。小谷正雄先生がヘムタンパク質単結晶の EPR の研究をされた頃の話を紹介して下さり, 小谷先生と共同研究を進められたペンシルバニア大の T. Yonetani 教授が出席者を代表して挨拶された。小谷先生による乾杯のあと, 約75人の出席者がビールも食物もちょうど空になるぐらいまで談笑した。

第2日目は高酸化状態ヘムタンパク質からスタートした。まず T. Yonetani 教授が, いわゆる酸化数5の中間体が, 植物ヘルオキシターゼでは Fe^{IV} ポルフィリン π カチオンラジカルとなるのに対し, 酵母ペルオキシダーゼでは Fe^{IV} ポルフィリン蛋白ラジカルとなって, はっきりした相違のあること, タンパクのラジカルが 4.2°K で光照射により移動することを EPR のデータを中心に説明された。弱い可視光照射によりタンパク中のラジカルサイトが容易に移動することは, チトクロム C₃ の超伝導性とも関連して興味深い。続いて筆者のグループの橋本君が, 酸化数4に相当するペルオキシダーゼ中間体で, Fe^{IV} = O 伸縮振動によるラマン線を初めて観測したこと,

またそのO原子が溶媒のH₂OのOと交換することを同位体を使ってきれいに証明した結果を示し、出席者の感心を集めた。

折井豊博士はチトクロム酸化酵素とH₂O₂との反応においてもペルオキシダーゼ同様の中間体ができることをストップフローの実験で示し、Fe^{IV}=O中間体の重要性を強調した。

J. Zimmer 博士はペルオキシダーゼのO₂複合体の共鳴ラマンの測定より、Fe-O₂結合の強さが酸素担体のものより弱くなっていることを指摘した。このセクションの最後はFe^{IV}=Oポルフィリンの化学反応に関する中村幹夫博士の講演で、ヨードシルベンゼンとFe^{III}ポルフィリンより得た緑色複合体がFe^{IV}ラジカルカチオンであることを磁化率、メスパワー、EXAFSで確認の後、それがオレフィンのエポキシ化反応を触媒することが説明された。

午後はG. L. Closs教授の司会のもと、まず筆者がFeポルフィリンのπ非局在化が共鳴ラマンでよくわかること、Fe^{II}ポルフィリンでもπ電子が軸配位子に非局在化するか、逆に軸配位子よりπ電子が流れこむかにより共鳴ラマンがはっきり異なり、そのことが酵素反応で重要であることを指摘した。さらにFe^Iポルフィリンの共鳴ラマンについても言及した。続いて佐野晴洋教授がFe^IポルフィリンとFe^{II}ポルフィリンアニオンラジカルが熱平衡になることをESRとNMRの実験で示された。大矢博昭博士はFe^{III}中間スピンプオルフィリンの磁化率について、自作の精巧な装置と測定結果を説明した後、かなり純粋にS=3/2をとるFe^{III}ポルフィリンの実例を示した。

Feポルフィリンには中間スピが存在しないという配位子場理論の予測があっただけに重要な実験データであった。

午後の後半は理論計算のセッションで、大野公男教授の司会のもとにA. Dedieu博士がFe^{IV}=OポルフィリンとFe^{II}ポルフィリン中間スピンのab initio計算結果について講演した。Fe^{II}ポルフィリンについては基底状態が柏木博士の結果と逆になっていること、また共鳴ラマンの結果とも矛盾することが討論された。続いて柏木浩博士がFe^{IV}=Oポルフィリンのab initio MO計算で、Fe^{II}-Oは結合を作らないこと、Fe^{IV}=O²⁺よりFe^{III}-O⁺が安定であること、そしてFeの酸化数は反結合d軌道に含まれる電子数を数えるのが望ましいことを指摘した。理論の最後は巽和行博士によるFe^{II}-O₂複合体及び酸化生成物に関するもので、R. Hoffman教授との共同研究の結果が説明された。

2日目の夜は前述の特別討論で、まず斉藤一夫教授が酸化数が整数にならないものの実例を数多く示され、ペログスカイト型錯体では酸化数はもはや意味のないことを示された。一方細矢治夫教授はab initio MO計算より、ある半径の球内で平均した電子密度が酸化数に比例することをSやClを含む分子について示された。続いて山崎勇夫教授による使う立場からの問題提起と、柏木浩博士による“反結合d軌道電子数を反映している”という解釈のコメントがあった。大塚斉之助教授の司会のもとに自由討論が続けられ、酸化数を定義にしたがって正しく使う限り非常に

役に立つ概念であるが、実効電荷に対応していないことでは意見が一致した。

第3日目は **J. W. Buchler** 教授による高酸化状態金属ポルフィリンの見事な総合講演でスタートした。**Os^{VI}**ポルフィリンやランタノイド系のトリプルデッカー型ポルフィリンの合成、構造、スペクトルデータ等が示された。続いて生越久靖教授による **Ru^{IV}**ポルフィリンの合成と構造の説明があり、それが異、**Hoffman** の理論的予測と一致することが指摘された。堀洋博士は **Mn**ポルフィリンをペルオキシダーゼのタンパクに埋めこんだものと **H₂O₂** との反応生成物の **EPR** を説明した。岩泉正基教授は **Mn^{III}**ポルフィリンの電気化学的酸化の生成物が **Mn^{IV}**になるか **Mn^{III}**カチオンラジカルになるかは軸配位子によって決まることを示した。石津和彦教授は **Fe^{III}**ポルフィリンとアルキルパーオキサイドとの反応中間体の **ESR** について説明した。

午後の第1は、田伏教授に代って黒田裕久博士が **Mn^{III}**ポルフィリンを触媒とするエポキシ化反応について説明し、これを **P-450** モデル反応と主張したが、反応速度定数の扱いについて生化学者から疑問が出た。山口兆博士は **Cr = O**や**Fe = O**などの金属オキソ化合物の反応性を理論計算した結果について説明した。その結果のポルフィリンへの応用が討論された。最後に村上幸人教授による **Nb^V** 及び **Mo^V**ポルフィリンの合成と反応性の講演があった。

本コンファレンスの外国人招待者は40才前後の若手であり、日本人講演者も若手が主力を占めたが、日本人による討論が外国人のそれに負けないくらい盛んであったことは非常に喜ばしいことであった。そして、たまたまこの時期に来所されていた **A. C. Albrecht** 教授と **G. L. Closs** 教授が最初から最後まで熱心に討論に参加して下さったことが討論を盛上げた。

尚コンファレンスの企画者の1人である森島氏が入院中で出席できなかったこと、招待講演者の **J. Fajer** 博士が急病で、**B. M. Hoffman** 教授は急用で来日できなかったこと（それらはコンファレンスの数日前に知らされた）はかえすがえすも残念なことであった。



日韓理論化学シンポジウム報告

第 1 回 日韓理論化学シンポジウム

The First Japan—Korea Joint Symposium in Theoretical Chemistry

分子研 諸 熊 奎 治

分子研では創立以来、韓国の研究者の訪問を受けたり、分子研関係者が韓国を訪問するなど韓国との交流が進められてきたが、昭和58年4月 KAIST (Korea Advanced Institute of Science and Technology) 全武植 (Mu Shik Jhon) 教授が来所された際に、分子科学における日韓研究協力についての強い希望が表明され、その具体的計画について協議が行なわれた。この計画の一つが日韓理論化学シンポジウムである。理論化学については、韓国研究者の滞日、両国研究者の招待講演など、従来から交流が盛んであるが、日韓の理論化学者が一堂に会して意見を交換しようという試みははじめてである。(もう一つ、韓国若手研究者の受入れが計画され、昭和59年度から実施されているが、これについては別項を参照されたい。)

参加者は両国15名(および分子研所内関係者)で、韓国側は名古屋空港までの往復渡航費を、日本側は韓国参加者の国内費用を含め、日本側参加者旅費、会議運営費などを負担することとなった。本会議の運営については分子研共同研究専門委員会および文部省当局に強力な御協力をいただいたことを付記したい。

今回は日韓理論化学研究者の初顔合わせということで、テーマは特にしぼらず、理論化学の各分野で研究を代表する人々に広く参加していただくよう心がけた。韓国側は、KAISTの李泰圭(Taikyue Ree)教授、全武植教授、仁荷(Inha)大学校李益春(Ikchoon Lee)教授はじめ、重鎮から若手にいたる15名の研究者が9大学から参加することになった。誠に残念なことに、最長老(83才)の李泰圭先生が会議直前に入院されて来日出来なくなり、出席者一同淋しい想いをしたが、その後回復されたと聞く。御健康を祈りたい。

さて、シンポジウムは快晴にめぐまれた5月23日から25日まで、分子研3階セミナー室で行なわれた。プログラムは次の通りである。

May 23 (Wednesday)

Chairman Keiji MOROKUMA

9:00 – 10:00 Saburo NAGAKURA (IMS)

External Magnetic Field Effects upon Dynamical Behavior of Excited Molecules

10:00 – Taikyue REE (KAIST) (absent due to illness)

Molecular Theory of Non-Newtonian Flow

10:00 – 11:00 Mu Shik JHON (KAIST)

Chemistry of Water

11:00 – 11:30 Suehiro IWATA (Keio Univ.)

Some Applications of Quantum Chemical Calculations.

11:30 – 12:00 Yoon Sup LEE (KAIST)

All Electron Relativistic SCF Calculations for Linear Molecules

12:00 – 13:00 Lunch Break

Chairman Iwao OHMINE

13:00 – 13:30 Kimio OHNO (Hokkaido Univ. and IMS)

A Review of Some Recent Ab Initio Calculations at Hokkaido University

13:30 – 14:00 Shi Choon KIM (Han Yang Univ.)

Theoretical Studies of the Structures and Reactions of Substituted Oxiranes

14:00 – 14:30 Kichisuke NISHIMOTO (Osaka City Univ.)

Reactivities of Some Excited Molecules

14:30 – 15:00 Bon Su LEE (Inha Univ.)

Comparative Study of Structure and Reactivity between Hydrogen Atom Transfer and Proton Transfer Reactions

15:00 – 15:30 Hiroki NAKAMURA (IMS)

Theoretical Studies of Atomic and Molecular Dynamic Processes

15:30 – 16:00 Coffee Break

Chairman Kichisuke NISHIMOTO

16:00 – 16:30 Hideo FUKUTOME (Kyoto Univ.)

Coulomb Effects on Solitons and Polarons in Polyacetylene

16:30 – 17:00 Hyung Suk PAK (Seoul National Univ.)

Statistical Thermodynamical Study of Multilayer Physical Adsorption of Gases on Uniform Solid Surface

17:00 – 17:30 Keiichiro NASU (IMS)

Lattice Relaxation of Optical Excitation in Charge Density Wave (CDW) State – Extended Peierls-Hubbard Model for One-Dimensional Halogen-bridged Mixed Valence Metal

Complexes –

17:30 – 18:00 Kyung Tae NOH (Sung Jun Univ.)

Molecular Orbital and Lattice Vibrational Studies of Molecular Crystals Using Pseudo-lattice Method

18:00 – 18:30 Masaru TSUKADA (Univ. of Tokyo)

Electronic Structure of Oxide and Semiconductor Surfaces

18:30 – 20:00 Reception

Kenichi FUKUI (Kyoto Univ. of Ind. Arts and Textile Fibers)

Some Remarks

May 24 (Thursday)

Chairman Hiroki NAKAMURA

9:00 – 10:00 Ikchoon LEE (Inha Univ.)

PMO Theory of σ - σ and π - π Orbital Interactions

10:00 – 10:30 Tsunenobu YAMAMOTO (Hiroshima Inst. of Technology)

A Study of Liquid Water by Computer Simulation

10:30 – 11:00 Coffee Break

11:00 – 11:30 Koichiro NAKANISHI (Kyoto Univ.)

Structure and Thermodynamic Properties of Lennard-Jones Fluid Mixtures

11:30 – 12:00 Jong-Jean KIM (KAIST)

Shear Flow Birefringence in Monatomic Simple Fluids

12:00 – 12:45 Lunch Break

12:45 – 15:00 Excursion to Okazaki Castle and Ieyasu Museum

15:00 – 15:30 Coffee Break

Chairman Koichiro NAKANISHI

15:30 – 16:00 Iwao OHMINE (IMS)

Photoisomerization of Polyenes in Gas and Liquid Phases

16:00 – 16:30 Dong Jae LEE (Jeonbug National Univ.)

On the Critical Behavior of Optical Activity of a Pure Fluid

16:30 – 17:00 Nobuhiro GO (Kyushu Univ.)

Theoretical Studies on Dynamics and Changes in Protein Conformation

17:00 – 17:30 Sangwoon AHN (Jeonbug National Univ.)

The Effect of Solvent on the Dipole Moments for Organotin (IV) Complexes

17:30 – 18:15 Teijiro YONEZAWA (Kyoto Univ.)

Molecular Science and Molecular Engineering

May 25 (Friday)

Chairman Teijiro YONEZAWA

9:00 – 9:30 Haruo HOSOYA (Ochanomizu Univ.)

How to Design NKEA (Non-Kekule Even Alternant) Hydrocarbons?

9:30 – 10:00 Jo Woong LEE (Seoul National Univ.)

Spin-rotational Relaxation Study of Methyl Carbon-13 in Toluene and Its Derivatives

10:00 – 10:30 Hiroshi NAKATSUJI (Kyoto Univ.)

Theoretical Study of the Metal Chemical Shift in Nuclear Magnetic Resonance. Cu, Zn, Ag, Cd, and Mn Complexes

10:30 – 11:00 Coffee Break

11:00 – 11:30 Hideaki UMEYAMA (Kitasato Univ.)

Charge State of His57-Asp102 Couple in the Enzymatic Reaction of Trypsin

11:30 – 12:00 Ui Rak KIM (Kei Myung Univ.)

The Molecular Orbital Study on the Active Site of Some Neurotransmitter Agents

12:00 – 13:00 Lunch Break

Chairman Kimio OHNO

13:00 – 13:30 Akira IMAMURA (Hiroshima Univ.)

A Perturbational Approach to the Interaction between Two Nearly Incommensurable Polymers

13:30 – 14:00 Byung Kak PARK (Yeungnam Univ.)

Finding of a Characteristic Reactive Region Common to Some Series of Carcinogens

14:00 – 14:30 Hiroshi KASHIWAGI (IMS)

Ab Initio MO Studies on Electronic States and Potential Curves of Fe-Porphyrin Complexes

14:30 – 15:00 Young Kie KANG (Chungbuk National Univ.)

Conformational Study of the Dinucleotide dGp dCp-Tetrapeptide Ala₄ Complex

15:00 – 15:15 Keiji MOROKUMA (IMS)

Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions and Concluding Remarks

会議第1日目は先ず長倉分子研所長が歓迎のことば、日韓協力の経過などをのべた後、化学反応の磁場効果とその理論について講演した。次で、Jhon 教授が、「水の化学」と題し、水のもつ特異な性質について、統計力学を中心とする理論的研究の最近の進歩についてくわしく論じた。その後、分子の電子状態理論、反応理論、分子動力学理論、固体の諸性質などについての討論が活潑に行われた。午後からは、多忙の中を福井謙一先生も出席して下さり、夕方から開かれたレセプションでは、研究の思い出、特に、先生が学生の頃京大理学部化学教室助教授であった李泰圭先生の量子力学的反応理論と、李先生から受けた影響について述べられた。レセプションを通して、論文などによって名前は知っていた研究者同志がはじめて歓談したり、若い研究者の間で研究の話がはずんだり、20時の終了予定時間をはるかに過ぎるまで楽しい集りがつづいた。

第2日は先ず Ikchoon Lee 教授が、摂動論を使って分子内の孤立電子対間あるいはパイ軌道間の相互作用を論じ、光電子スペクトルなどの実験との比較を行った。次で、統計力学的手法を使った溶液のシュミレーションや理論、反応動力学や電子状態への溶媒効果、蛋白のコンフォメーションなどに関する研究が発表された。本シンポジウムの発案者の一人である米沢教授は「分子科学と分子工学」という題で、金属クラスター、生体物質、電導性ポリマーなどの分野で理論・実験両面において基礎研究と高等技術の橋渡しの重要性を説いた。ぎっちりと3日間つまったスケジュールの中で、第2日午後には岡崎城へのミニツアーがあり、散策を楽しんだ。また、夕方には、参加者が小グループに分れて岡崎の街にくだし交流を深めた。

第3日は、グラフ理論、NMR 理論、生体関連物質の理論的研究などの発表がひきつづき行われ、午後3時すぎ3日間にわたるシンポジウムを終了した。

このシンポジウムは、日韓両国の理論化学者が顔を合せ、語り合うことによって、知己となったことに大きな意義があった。飛行機で1時間という隣国の研究者同志が、すぐ近くに研究仲間がいるということを肌で感じたことは、今後の研究協力のための大きな一歩であるといえよう。会期中に Yoon Sup Lee 教授がのべた言葉を引用しておこう：「化学においては、最近接分子間の相互作用は最も重要である。」聞くところによれば、今回の交流の結果、すでに研究者の間での共同研究もはじまろうとしているという。二年後に韓国で予定されている第二回日韓理論化学シンポジウムでは、さらに大きな進歩が期待される。



研究会報告（昭和58年度）

錯体化学における分子科学的研究法の適用と展望

東工大 総合理工 大 瀧 仁 志

本研究会は、昭和59年4月に分子科学研究所の付属施設として錯体化学実験施設が設立されることになったのを機会に、改めて分子科学と錯体化学の接点について考察し、分子科学的研究手段を錯体化学の中にかくに取り込むことができるか、逆に錯体化学はいかに分子科学に寄与することができるかといった問題について検討し、新しい錯体化学の将来を展望することを目的として企画されたものである。

したがって、講演者には従来、分子科学や錯体化学の中で活躍していた人々ばかりでなく、将来それらの分野との連けいが望ましいと考えられる他の領域の第一線の研究者を招いた。それらの分野の中には有機金属錯体や無機生物化学といったわれわれには比較的なじみの多い領域も含まれたが、一方、超高压を用いた新物質の合成法といった、これまで錯体化学や分子科学と著しく接触の少かった材料科学の領域の講演も行われた。そういう意味で、この研究会はいささか野心的意図をもっていた。

研究会は昭和59年1月8日、9日の両日にわたって開催され、その構成はつぎの3部に分れていた。

1) 錯体化学における新分野の展望

ゼロ価及びアルキルニッケル、パラジウム、白金錯体の反応とその応用

(東工大資源研) 山本隆一

溶液現象の分子論的理解のための高压の利用とその意義・将来 (京大理) 中原 勝

衝撃圧縮による新物質の合成 (東工大工材研) 澤岡 昭

生物無機化学の現状と新しい展望 (九大工) 村上幸人

2) 錯体化学と分子科学の接点と将来の関連性

分子軌道からみた錯体化学と分子科学の接点 (京大工) 山邊時雄

Molecular Mechanics (MM) 計算法の錯体化学への応用における可能性と問題点

(北大理) 大沢映二

レーザーホトリシスによる高速反応 (東工大理工) 海津洋行

3) 錯体化学における新研究手段の開発

EXAFS とその触媒調整過程への応用 (分子研) 宇田川康夫

中性子およびX線回折による無秩序系の短範囲構造 (高工研) 三沢正勝

金属錯体と高分解能 NMR (分子研) 岩村 秀

電子分光法による表面化学と錯体化学の研究 (東工大資源研) 大西孝治

開会に先立ち、代表者(大瀧)から、上記の当研究会の趣旨が述べられ、各講演とも40分の持時間で、1日半の研究会が進行した。殆どすべての発表が、研究会の意図を十分に踏まえて行われたので、参加者にはかなりの影響を与えたものようであった。ことに澤岡氏、大沢氏、三沢氏ら、日頃接触の少い分野の人々の講演に関しては強い関心が向けられ、「こういう話をききたかったのだ」という意見が、研究会終了後度々寄せられた。研究会の趣旨は十分に生かされたといっ
てよいであろう。

当研究会の直後に総合研究B「錯体化学の新しい展開」(代表者 東工大理 小林 宏教授)の公開シンポジウムが引きつづき分子研で開催されることになっていたために、両研究会に参加する人々が出席したので、参加ののべ人員は極めて多数にのぼった。会の途中で出入りはあったが、参加総数は80名を超え、会議室は常に超満員の盛況で、質疑応答も極めて活潑で、時間の調整に苦慮することとなったが、主催者としてはうれしい悲鳴であった。

両研究会合同の懇親会も盛会裏になごやかに終わった。

本研究会の開催に当ってはいつものことながら、分子研の伊藤翼氏、鳥海幸四郎氏、加藤昌子氏らの協力を得た。ここに感謝の意を表する。

光励起の振動緩和と無輻射遷移

分子研 那 須 奎一郎

固体中、又は固体表面にある原子や分子が光励起された際に、その電子的励起エネルギーを原子や分子の運動エネルギーに変換し、大きな構造変化を引き起こす事がしばしば存在する。この種の現象の中心になっている過程とは、励起された電子が励起状態の中で他の状態に遷移し、その際のエネルギー差を原子の振動や並進運動の励起にあてるという無輻射遷移過程である。従来、無輻射遷移は一つの励起状態の中で熱平衡に達した後に起るものと考えられてきたが、最近のレーザー分光学の進歩により、熱平衡前の動的な無輻射遷移が次々と発見され研究されてきた。アルカリ・ハライド結晶中のF中心の偏光相関や発光消失、励起子の自己局在化によるF中心生成、半導体表面の光照射によるイオン放出、表面吸着分子の光励起離脱等々がその具体的例である。

これらは総て動的無輻射遷移という点では共通していても、各々の場合でのその現われ方は種々であり、統一した観点から個々の研究者が一堂に会して普遍的な立場から議論を行う機会に今日までめぐまれないでいた。本研究会は、このような現状を打破するために、各分野で活躍しておられる方々に御集まりいただき、分野の相異を乗り越えて共通の立場からこの問題を議論し、研究の一層の進展を計るという目的で開催されたものである。

以下研究会の日時、場所、プログラムを列記する。

日 時 1984年1月28日(土)

午前9:40~午後5:30

場 所 分子科学研究所 研究棟101号室

プログラム

はじめに 那須奎一郎 (分子研)

ポテンシャル交差系の動力学 萱沼洋輔 (東北大理)

原子分子過程に於ける非断熱遷移 中村宏樹 (分子研)

アルカリ・ハライド中の自己束縛励起子に於ける無輻射遷移とF中心生成

伊藤憲昭 (名大工)

F中心の無輻射発光消失、アルカリハライド中の自己束縛励起子の緩和

平井正光 (東北大工)

F中心のホット・ルミネッセンスと偏光相関 森 雄造, 大倉 熙 (大阪市大工)

F中心の2P-2S緩和と偏光相関 村松伸二 (宇都宮大工)

那須奎一郎 (分子研)

固体表面と原子との衝突理論: 弾性・非弾性・付着のチャンネルについて

新上和正 (物性研)

CdS 表面からのレーザー粒子脱離 並木 章 (豊橋技大)

半導体表面での高密度励起による中性原子脱離と表面損傷 中山斌義 (名大工)

パルスレーザーを用いた半導体光触媒反応の動的研究

橋本和仁, 坂田忠良 (分子研)

ま と め 大倉 熙 (大阪市大工)

研究会では、冒頭でまず那須が無輻射遷移の問題を研究する事的重要性を強調し、特に原子分子過程、固体内での電子格子緩和過程、表面での反応過程という多分野にまたがった問題であり、共通の問題意識が生まれつつある事を指摘した。次に萱沼により、揺動場の中での準位交差という統計力学の立場からの報告があり、一方中村は最近の原子分子過程での非断熱遷移に関する最近の理論的成果について報告した。以後アルカリ・ハライド中の無輻射遷移や固体表面での光励

起後に起る化学反応，原子脱離等々の問題について種々な観点から活発な討論がくり広げられた。

特に，研究会の終盤では半導体表面でのレーザー粒子脱離の問題に議論が集中し，脱離のメカニズムが表面の瞬間的な融解に由来するという熱説を取るか，それともより秩序のある原子の運動が結合の切断をもたらすという非熱説を取るかで伯仲した討論が行なわれた。

これらの無輻射遷移の問題に関しては，これからも分子研が中心となり，討論の場を提供していくべきものと考えられる。

研究会報告（昭和58年度）

分子科学における計算機実験の役割と可能性

京大工 中 西 浩一郎

分子科学の諸分野において分子集団を取り扱う場合，分子1個の挙動を追跡することによって集団の性質を把握することができることもあるが，対象によっては，特に液相を考えた場合には，統計力学的な手法がどうしても必要となる。しかし，現在問題になっている液相の多くは分子間相互作用が複雑であって純理論的なアプローチは大抵の場合無力であるといつてよい。

そこでこれに代ってシミュレーションの手法，すなわち計算機実験が重要な役割を擔うことになる。周知のように計算機実験はAlderによるmolecular dynamics法とMetropolisらによるMonte Carlo法がスタートして以来凡そ30年が経過し，少くとも欧米においてはすっかり定着したといつてよい。

しかし乍ら国内では，これらの計算が，ルーチンの分子軌道法，ab initio法による電子状態の計算以上に計算時間を必要とするという事情もあって，十分行なわれていなかった。分子研の計算センターが計算機実験のグループに対して多大の計算時間を提供されるようになって，上記の事情も著しく改善され，計算機実験を実行するメンバーも増え，かつ実行には至らないまでも，その提供する情報に興味をもち，将来自らも試みようとする研究者も次第に増加しつつあるのが現状である。

さらに強調すべきことは，複雑な分子間相互作用を示す系，例えば水溶液の計算機実験を行うには，単純なポテンシャルモデルは使えないので，分子間ポテンシャルエネルギー関数を量子化学計算にもとづいて決定してやる必要がある。こうして現在でも計算機実験は統計力学，量子化学および速度過程論を駆使した総合的な手法であるといえる。そしてこのような性格こそ，将

来に予想される化学反応過程のシミュレーションにつながるものである。

このような背景の下に、研究会は年度もおしつまった昭和59年3月28日（水）から30日（金）にかけて行なわれたが、年度末というハンデにもかかわらず49名もの参加を得て、分子科学のみならず、生物物理、地球科学関係からの発表もまじえて盛会のうちに終了したことは、分子研の大峯巖氏をはじめ多数の方の協力の賜であり、深く感謝の意を表したい。以下にプログラムを掲げる。

昭和59年3月28日（水）

あいさつ 中西浩一郎（京大工）

「超イオン導電体の動的構造」 上田 顕（京大工）

「蛋白質の構造変化と運動」 郷 信広（九大理）

「化学構造の多変量データ表現とパターン認識の利用」

高橋由雅、佐々木慎一（豊橋技科大）

「古典液体系のMDシミュレーション：過冷却状態と非晶質状態への移行」

田中 実（東北大工）

「Fluid-Solid間臨界現象の研究について」 古川和男（東海大）

コメント 岡田謙吉（京大理） 飯田雅康（奈良女子大理）

石橋達男（京大工）

昭和59年3月29日（木）

「分子動力学法によるガラス転移の研究」 米沢富美子（慶大理工）

「ガラス転移と計算機実験」 菅野 等（明星大理工）

「化学反応の統計力学理論」 山本常信（京大理）

「分子内力場計算に用いられる非結合相互作用ポテンシャル」 大沢映二（北大理）

「簡単な模型による水及び水溶液の計算機実験」 片岡洋右（京大理）

「SO₂液体の分子動力学計算」 林 宗市（京大化研）

「非電解質の水和構造の分子動力学シミュレーション」

中西浩一郎、田中秀樹（京大工）

「回折実験からみた液体構造」 西川恵子（学習院大理）

昭和59年3月30日（金）

「熔融 LiNO₃-RbNO₃ (50-50 mol%) の X 線，中性子回折，MD による構造解析」

岡田 勲，山口敏男，大滝仁志（東工大総合理工）

「ラマン帯形から見た熔融塩中のイオンの動力学」 加藤聡子（聖母女学院短大）

「珪酸塩メルトの MD の問題点の総括」 河村雄行（岡山大温泉研）

「溶液中における CH 振動間相互作用」 加茂川恵司 (分子研)

「定圧の分子動力学及び定温の分子動力学法」 能勢修一 (カナダ NRC)

なお本研究会での講演の要旨は配布できるようコピーを保存しているので御希望の方は御連絡下さい。

研究会報告 (昭和59年度)

ラマン分光法のフロンティア

分子研 北 川 禎 三

東京で開催された第9回国際ラマン分光会議には、海外から230人が参加し、現在活躍しているラマン分光学者はすべて東京に集った感があったが、分子科学研究所からの参加者は必ずしも多くなかった。そこで、同会議に海外より参加した人達のうち、分子科学に関係の深い分野で先端的な仕事をしている人達を招待し、分子研の研究者との討論の場をつくと共に、ラマン分光法の現況を多くの分子科学研究者に知っていただくことを目的として本研究会が昭和59年9月3日と4日の2日間開催された。20件の講演(海外16, 国内4)は分子研スタッフの座長のもとに、いずれも熱心に討論され、昼食時間が相当短縮され、コーヒブレイクがキャンセルされるほどであった。

まず長倉所長の挨拶があったが、普通の研究会と違って外国人参加者が非常に多い(アメリカ12人, カナダ2人, インド, フランス, イタリア, ドイツ, ソ連, イギリス, ポーランド各1人)ので、当研究所の概要、運営の特色、主な設備なども挨拶に続いて所長により説明された。

シンポジウムは、R. M. Hochstrasser 教授(ペンシルバニア大)によるピコ秒ラマンの研究を皮切りに、櫛田孝司教授(阪大)の講演が続いた。次に共鳴ラマン散乱における励起波長プロファイルと吸収スペクトルの関係に関する研究が A. C. Albrecht 教授(コーネル大)と W. L. Peticolas 教授(オレゴン大)により発表され、電子励起状態の構造を振動スペクトルで研究する場合の基礎理論が説明された。

午後にはいって、ラマン散乱過程に関する理論が主題となり、A. D. Bandrauk 教授(シェーブリック大, カナダ), V. Hiznyakov 教授(エストニア SSR, 学士院, ソ連), E. J. Heller 教授(ワシントン大)が講演した。続いて水素結合した小さい分子の赤外が J. T. Hougen 教授(米国標準局)により、また *ab initio* 分子軌道計算による振動スペクトルの理論計算が W. B. Person

教授（フロリダ大）により発表された。コーヒーブレイクの後、液体の回転及び並進緩和が C. H. Wang 教授（ユタ大）、差ラマン分光法の溶液化学への応用が筆者により発表され、この日の講演を終了した。

UVSOR の定例実験日である月曜日であるにもかかわらず、井口教授の御厚意で SOR の電流を止めていただいたので、講演終了後参加者全員が UVSOR 施設を見学する機会に恵まれた。その後、所長招待のレセプションが吉原教授の司会のもとに開催され、講演をしなかった海外の参加者（5 人）、所外参加者（10 人）を含め、分子研スタッフとラマン分光学者とのよい交流の場が与えられた。また、吉原夫人と宇田川夫人に岡崎の名所を案内していただいていた御婦人方もレセプションには参加され、なごやかなひとときを過した。

2 日目は一次元高分子のラマン散乱よりスタートした。R. G. Snyder 博士（カリフォルニア大）、G. Zerbi 教授（ミラノ工科大）、田仲二郎教授（名大）の講演の後、ヘムタンパクの光反応中間体の共鳴ラマンが T. G. Spiro（プリンストン大）により発表された。

午後からは、不安定分子（反応中間体や励起状態にある分子）の共鳴ラマンが主題であった。R. E. Hester 教授（ヨーク大、イギリス）がアントラキノン光反応中間体について、前田史郎教授（東工大）が励起状態にある分子の CARS について、B. S. Hudson 教授（オレゴン大）が C_2H_2 , NH_3 , CS_2 などの紫外共鳴ラマンについて、W. Hub 教授（ミュンヘン工科大）が光反応中間体の時間分解ラマンについて、浜口宏夫助教授（東大）が cis-trans 異性化反応中間体のラマンについて発表した。この主題は、ラマン分光法が今後化学に寄与する最も重要な分野に属し、また時間分解吸収スペクトル法や時間分解蛍光分光法で得られる情報と合わせて総合的に研究を進めていくのが適当な領域である。

本研究会は、分子科学の研究者にとってはラマン分光法の先端を知るよい機会であった。一方、海外からの参加者にとっては分子科学研究所を見るよい機会であったと信じている。本研究会を特別にサポートしていただいた長倉所長、シンポジウムの座長をひきうけ討論をもちたてていただいた分子研の先生方に、世話人として非常に感謝していることをここに記させていただく。

化学反応と生体に対する磁場効果研究の現状と展望

理 研 林 久 治

化学反応やエネルギー移動などの動的挙動に対する磁場効果の研究は最近著しく発展した研究分野である。一方、生体に対する磁場効果の研究は日本でも最近活発化しており、電気学会にはバイオマグネティックス研究会も発足している。物理学の分野でも、日本の強磁場発生技術は高水準にあり、結晶成長や燃料などに対する磁気処理の研究も盛んな現状である。

こういう時期に、化学・生物・物理・工学などの磁場効果の研究者が一堂に会して、研究の現状を報告し、異なる立場から問題点を討論し、将来の発展を展望することを目的として本研究会が企画された。この種の研究会は日本では最初であり、世界的に見てもユニークなものと思われる。

本研究会は昭和60年1月8日（火）、午後1時から1月10日（木）、午前12時まで、下記のプログラムで行われた。参加者は約60名で、北海道から九州までの広い地域から、大学や公的研究機関の他に企業からも多くの出席者があった。

第1日 1月8日（火）

長倉 三郎（分子研）	総論
林 久治（理研）	ラジカル対を経る反応の磁場効果
坂口 喜生（理研）	CIDEP法によるミセル中の反応の磁場効果
秦 憲典（青学大）	光化学反応における磁場効果の溶媒と置換基依存性
谷本 能文（金沢大）	水素引き抜き反応の磁場効果
中垣 良一（分子研）	芳香族ニトロ化合物の光還元反応における磁場効果
平松 光夫（分子研）	光フリース転位の磁場効果
渡辺 猛（分子研）	TMPDの光イオン化の磁場効果
高瀬つぎ子（学習院大）	フェノチアジン結晶の発光に対する磁場効果
鈴木 博之（東大）	TMPD結晶におけるキャリアー生成と再結合

第2日 1月9日（水）

青柿 良一（職業大）	電解反応の磁場効果
渡辺 猛（分子研）	電極反応の磁場効果
若山 信子（化技研）	燃焼に対する磁場効果
吉村 克郎（近畿技研）	燃料磁界処理における適性磁界と問題点
福田 承生（光技研）	磁場中GaAs単結晶引き上げ成長

青木 善平（東北大）	結晶成長の磁場効果
田村 正平（東大）	電荷移動膜の磁場配向
伊達 宗行（阪大）	強磁場の生成と化学，生物学への応用
飯塚 英作（信州大）	生体高分子液晶の磁場内挙動
鈴木 理（東大）	細胞内構造の磁場配向
深田 栄一（理研）	電磁場と細胞の反応
金子 一郎（理研）	細胞増殖の磁場効果
上野 照剛（九大）	バイオマグネチックスの総論
岡井 治（杏林大）	磁場による人体反応
中川 正祥（鉄道労研）	定常磁場と動物の Activity

第3日 1月10日（木）

中村 淳子（理研）	気体分子の発光に対する磁場効果
松本 吉泰（分子研）	分子の単一回転準位からの発光に対する磁場効果
加藤 肇（神戸大）	アルカリ分子の光解離の磁場効果
土屋 莊次（東大）	励起分子蛍光の量子ビートに対する磁場効果
小尾 欣一（東工大）	超音速フリージェット中のHNOのLIF
福田 芳男（理研）	低圧HPO気体の発光に対する磁場効果

研究会は，最初は異なる分野の研究者間のインピーダンスを整合することも必要であったが，研究会が進行するにつれて，異なる分野の研究成果を楽しく討論できる様になった。狭い専門に関する研究会ではとかく重箱の隅をつつく様な議論におち入りがちであるが，本研究会では細事にこだわらずダイナミックな討論を行った。伊達教授はこれを「上を向いて歩く研究会」と表現された。

本分野の研究においても，新しい曲面を拓く事に挑戦する気概が特に重要であろう。もちろん他方では，新しい現象の機構を精密に研究する事も必要で，両者を車の両輪として研究を推進することが大切であろう。

化学では液相のラジカル対を経る反応や気相の燃焼反応，気相分子の発光などに磁場効果が検出されているが，機構については未解決の問題が多く残されている。CIDEPなどの新しい視点も用いて，考えられている機構を実証して行く事が必要であろう。これらの研究より，気相分子の発光機構に関する定説を再検討することなどの磁場を用いてのみ得られる新知見が期待できる。また，触媒反応，電解反応，放電反応，磁気水などで新しい磁場効果の発展にも力を注ぐ必要であろう。

生体の磁場効果としては，ピップエレキバン の効用を評価できる段階ではないが，高分子の磁

場配向の様に π 電子系の反磁性磁化率で見事に説明されている例もある。生体に磁場をかけると誘導電流のために、骨折治療、心電図、神経伝達に影響が出るとされている。これらもよりミクロな反応機構の研究が望まれる。次に、リニアーマーターカーやNMR診断との関連で、磁気の安全性の研究も行われている。実験心理学の成果は聞いていて楽しいが、分子的な機構の研究も必要と思われる。

物理学の分野では半導体単結晶の生成に磁場を用いることが企業化されているが、燃料の磁気処理では磁場外に燃料が出てても磁場効果が残留するなど常識では考えられない現象が見い出されている。燃料の研究では研究方法も科学的になって来ているので今後の進展が期待できる。また、強磁場という極限条件下での化学反応や生体现象もこれからの問題だと考えられる。

スケジュールは過密ではあったが、異なる分野の研究者から全く新しい話を聞く機会も多く、お互いの刺激も大きかった。異なる分野における磁場効果の研究者の間の交流も促進されたので、本研究会を契機にして、本分野の一層の発展が期待される。

本研究会の開催にご尽力をいただいた長倉所長と生体の分野でご助言をいただいた新技術開発事業団に感謝する。

昭和59年度共同研究採択一覧

課 題 研 究

◎分子素子としてのチトクロムC₃

○分子研	井 口 洋 夫
阪大蛋白研	安 岡 則 武
阪大蛋白研	樋 口 芳 樹
静大教育	八 木 達 彦
都城高専	中 原 祐 典
横浜国立大工	仁 木 克 己
名大理	垣 谷 俊 昭
電通大	神 原 武 志
電通大	吉 原 明 彦
日本歯科大	佐々木 直 幸
熊大理	佐 藤 直 樹
分子研	木 村 啓 作

東大理

大 木 道 則

茨城大理

川 田 勇 三

名大工

沢 木 泰 彦

分子研

菅 原 正

分子研

村 田 滋

分子研

泉 岡 明

◎機能性開拓を目的とした有機結晶の高圧物性の研究

○東大工

国府田 隆 夫

東大工

十 倉 好 紀

東大工

金 子 良 夫

東大工

和 田 芳 樹

学習院大理

高 橋 利 宏

静岡薬大

風 間 舜 介

静岡薬大

吉 岡 寿

阪市大工

西 村 仁

甲南大理

松 井 敦 男

学習院大理

真 庭 豊

東大工

田 沼 清 治

◎新しい有機不安定分子種の分子設計および構築

○分子研	岩 村 秀
阪市大理	伊 藤 公 一
阪市大理	工 位 武 治
阪市大理	手 木 芳 男

協 力 研 究

〔前 期〕

クロルベンゼン類の低位三重項状態の ab initio 計算
遷移金属錯体の電子状態、反応性、触媒作用に関する

北 大 応 電 研

長 岡 伸 一

MO研究

熊 大 工

榊 茂 好

遷移金属化合物の分子構造と電子構造の理論的研究

京 大 理

小 原 繁

不飽和化合物の励起状態と分子構造

慶 應 大 理 工

長 村 吉 洋

水溶液における水分子の運動

京 大 理

片 岡 洋 右

酵素反応の分子動力学的研究	北 里 大 薬	梅 山 秀 明
大次元格子上的の二量体数え上げの統計力学	お 茶 大 理	細 矢 治 夫
半導体の表面構造と電子状態	東 大 理	塚 田 捷
分子のエネルギー緩和における溶媒効果の統計力学	静 大 教 養	北 原 和 夫
高励起水素分子の解離過程の解析	九大 総合理工	小 川 禎一郎
電子励起状態にある分子の解離過程に関する理論的研究	東 大 理	朽 津 耕 三
高励起二原子分子の関与する動的過程の研究	北 里 大 医	高 木 秀 一
擬一次元物質の電子状態	横 浜 国 大 工	栗 田 進
有機基底多重項分子の電子構造	東 大 物 性 研	中 野 隆
共鳴光励起に伴う格子緩和に関する理論的研究	宇 都 宮 大 工	村 松 伸 二
赤外ダイオードレーザーによるメチルメルカプタンの内部回転の研究	富 山 大 理	中 川 邦 明
部分重水素化ジシランのマイクロ波スペクトル	広 大 理	大 野 啓 一
NH ₃ 分子の $\Delta(K-l) = \pm 3$ 禁制マイクロ波遷移の観測	慶 應 大 理 工	佐々田 博 之
赤外線吸収スペクトルによる分子構造の研究	東海大情報処理施設	秋 山 満
C ₄ Hの赤外半導体レーザー分光	西 南 学 院 大	松 村 敬 治
不安定分子の遠赤外レーザー磁気共鳴スペクトル	金 沢 大 理	大 橋 信喜美
NO ₃ ν ₂ バンドの解析	東 工 大 理	石 渡 孝
光一光二重共鳴法によるNO ₂ の励起状態の研究	東 工 大 理	渋谷 一 彦
シラン、フッ素原子反応の中間体の同定と分子構造の解析	電 通 大	白 田 耕 藏
赤外レーザーによるフリーラジカルの高分解能分光の研究	東 大 教 養	堀 口 浩 幸
酸素原子の反応中間体の高分解能分光と反応動力学	東 大 工	幸 田 清一郎
共鳴ラマンスペクトルによるレチニル蛋白の光受容機構の解析	京 大 理	前 田 章 夫
チトクロムCd及びクロロフィルのモデル化合物(クロリン)の共鳴ラマン散乱	慈 恵 医 大	尾 崎 幸 洋
共鳴ラマン分光測定によるヒト異常Hb σ 鉄-ヒスチジン結合様式の研究	金 沢 大 医	松 川 茂
金属置換ハイブリッドヘモグロビンのラマン分光法による研究	阪 大 基 礎 工	森 本 英 樹
金属ポルフィリンの基準振動と分子内ポテンシャル	松 蔭 女 学 院 大	安 部 雅 子

低温マトリクス単離法によるヘム酸素原子伸縮振動の研究	東北大非水研	小塚宗輝
担持金属触媒の調製過程に関する EXAFS による研究	豊橋技大	上野晃史
遷移金属触媒における炭素の作用	長崎大教養	田辺秀二
液相の分子の回転異性化に伴うエンタルピー及び体積変化に関する研究	名大工	野村浩康
EXAFS 法による結晶水和物溶融体の構造	東工大総合理工	山口敏男
F ₂ レーザーによる光分解 (I) ホット分子の生成	東工大理	市村禎二郎
ピドロキシフラボンにおける光異性化反応の研究	金沢大薬	伊藤道也
多フッ素環境下における光化学反応初期過程に関する研究	都立大工	井上晴夫
光触媒反応生成物の半導体依存性	明星大理工	原田久志
アモルファス半導体の電子物性及び電子化学への応用	豊橋技大	吉田明
半導体光触媒を用いる有機合成システムの開発	阪大工	柳田祥三
二酸化炭素の電気化学的還元	東邦大理	梶原峻
光フェントン反応における反応中間体の研究	東工大工	藤平正道
種々のアルカリ金属分子の構造, 反応, 衝突過程に関する研究	神戸大理	加藤肇
気相真空紫外光化学反応	三重大工	川崎昌博
低温マトリックス中の分子会合体の光化学	京大理	広田襄
クラスター内イオン-分子反応 (I) 異分子クラスターの生成とそのイオン化 (その 2)	北九州大	竹之下芳也
芳香族光求核置換反応における配向性と反応機構	東大教養	務台潔
有機光電導体の紫外光電子分光	阪大工	城田靖彦
π 電子系を含む長鎖化合物の累積膜における光電気物性	埼玉大理	中原弘雄
グラファイト層間化合物の合成と物性	熊大理	佐野瑞香
感光性縮合多環芳香族化合物の合成と物性	東邦大理	青木淳治
グラファイト層間化合物の陽電子消滅による研究	東京学芸大	村上英興
アルカリ金属と水素を含むグラファイト層間化合物の物性 - NMR による研究 -	日大文理	宮島清一

立体障害を持ったテトラベンゾペンタセン誘導体の合成

新しいOrganic metal の合成と物性研究

イオン ー分子反応による星間雲分子生成のシュミレーション

アセチレンと酸素分子の反応

アミン類の多光子イオン化

水素結合二量体の光電子分光

金属錯体の光電子分光の研究

ボルタンメトリーと光電子分光法との方法論的比較研究

超音速膨張流における分子エネルギー緩和の研究

極低温気体の多光子イオン化により生成した光電子スペクトルの測定

^{125}Te NMR によるテルルランの構造の研究

ジアゾ化合物からの遷移金属カルベン錯体の合成

可変高圧下における分子包接化反応

白金一次元化合物の結晶構造解析

一次元鎖状 Pd(II)-Pt(IV) , Ni(II)-Pt(IV) , Ni(II)-Ni(IV) 錯体の構造と物性

EXAFS 法による糖質を架橋配位子とする Ni(II) 複核錯体の生成反応の追跡

錯体の質量分析

チオシアン酸イオンを配位したつながり異性Nーヒドロキシエチルエチレン, ジアミンーN, N, Nートル

アセタトコバルト酸(Ⅲ) 錯体のX線構造解析

コバルト(Ⅲ) ホスフィン錯体の合成と反応性

分子軌道計算高速化のアルゴリズムの研究

生体分子の構造と機能についての理論的な研究

アントシアニンの光学的研究

高分子フィルム表面のけい光測定

新しいメタラサイクル化合物の合成と反応

明星大理工 岩 島 聰
東大物性研 斉 藤 軍 治

東工大理 山 崎 秀 郎

東工大理 疋 田 巧

三重大工 佐 藤 博 保

阪大理工 友 田 真 二

奈良教育大 松 村 竹 子

東大理工 梅 澤 喜 夫

京大工 手 島 光 司

東北大理 藤 井 正 明

和歌山大教育 中 西 和 郎

東大教養 塚 田 秀 行

北大理 吉 田 登

京大理 田 中 昌 子

九大教養 山 下 正 廣

東大工 矢 野 重 信

福井大教育 伊 佐 公 男

東北大理 加 藤 良 清

名大理 大 石 知 司

北大理 富 樫 雅 文

茨城大理 渡 辺 義 孝

名古屋自由学院大 那 須 佳 子

阪大基礎工 増 原 宏

愛知学泉女子大 小谷野 錦 子

^{14}N NMR による脂質膜物性	九 大 薬 亀 井 洋 子
炭素 - 炭素単結合と遷移金属との相互作用に関する研究	埼 玉 大 工 宮 下 晃
新しい不斉接触反応プロセスを用いる生理活性物質の合成	愛 工 大 井 上 眞 一

〔後 期〕

遷移金属錯体の電子状態, 反応性, 触媒作用に関する分子軌道研究	熊 大 工 榊 茂 好
遷移金属化合物の分子構造と電子構造の理論的研究	京 大 理 小 原 繁
3原子分子の核の波動関数の数値解	慶 應 大 理 工 岩 田 末 廣
二原子分子流体混合物の分子動力学シュミレーション	京 大 工 中 西 浩一郎
電子移動を伴う表面の動的過程	東 大 理 塚 田 捷
分子内緩和における溶媒効果	東 工 大 理 北 原 和 夫
電子励起状態にある分子の解離過程に関する理論的研究	東 大 理 朽 津 耕 三
$\text{H}_2^+ + \text{e}$ 系における動的過程の研究	北 里 大 医 高 木 秀 一
基底多重項分子の電子状態に対する電子相関の効果	東 大 物 性 研 中 野 隆
Dynamical Study of the Off-Center Impurity System	東 北 大 理 山 田 寛
ラジカルイオンの遠赤外磁気共鳴スペクトル	金 沢 大 理 大 橋 信喜美
Roman heterodyne NMR による固体の電子構造の研究	阪 大 理 千 原 秀 昭
レーザー・マイクロ波二重共鳴によるメチルメルカプタンの内部回転の研究	富 山 大 理 中 川 邦 明
NO_3 V_2 バンドの解析	東 工 大 理 石 渡 孝
不安定化合物 BO などのマイクロ波スペクトルの観測	相 模 中 研 谷 本 光 敏
未同定線 U 45379 の解明	東 大 理 大 石 雅 寿
赤外レーザーによるフリーラジカルの高分解分光	東 大 教 養 堀 口 浩 幸
酸素原子の反応中間体の高分解能分光と反応動力学	東 大 工 幸 田 清一郎
光分解により生成した振動励起ラジカルの動的挙動	東 大 教 養 梶 本 興 亜
過渡共鳴ラマン散乱によるチトクロム Cd 及びクロロフィルのモデル化合物 (クロリン) の光還元の研究	慈 恵 医 大 尾 崎 幸 洋

共鳴ラマン散乱によるビフェニルイオンラジカルの分子構造の研究

東 大 理 加 藤 千 尋

チトクロム酸化酵素による酸素活性化機構の共鳴ラマン分光法による研究

甲 南 大 理 吉 川 信 也

金属置換ハイブリッドヘモグロビンのラマン分光による研究

阪 大 基 礎 工 森 本 英 樹

チトクロム酸化酵素のH⁺ポンプ機構

自 治 医 大 曾 根 専 史

共鳴ラマン分光法によるヒト異常ヘモグロビンの鉄・ヒスチジン結合の研究

金 沢 大 医 馬 渡 一 浩

特別な配位子をもつ鉄ポルフィリンの共鳴ラマン散乱

阪 市 大 理 寺 岡 淳 二

EXAFS 測定によるガラス構造の研究

東工大工材研 森 川 日出寛

EXAFS 法による結晶水和物溶解体の構造

東工大総合理工 山 口 敏 男

クーヒドロキシフラギンにおける励起状態プロトン移動の研究

金 沢 大 薬 伊 藤 道 也

パルスレーザーによる光化学反応初期過程に関する研究 (多フッ素環境下における光化学)

都 立 大 工 井 上 晴 夫

有機分子の光イオン化機構

名 大 理 田 仲 二 朗

半導体光解媒による有機化合物の分解 (反応生成物の半導体依存性)

明 星 大 理 工 原 田 久 志

表面修飾酸化チタン微粒子分散系の電子移動消光

東 工 大 工 藤 平 正 道

半導体光触媒に関する研究

阪 大 工 柳 田 祥 三

金属及び半導体に吸着した色素の励起状態の緩和

東 邦 大 理 梶 原 峻

Super Sonic Nozzle Beam 中でのインダゾールの励起状態に関する研究

東 海 女 子 大 野 田 昌 代

分子内水素結合を有する分子の分光学的研究

京 大 理 広 田 襄

気相と固相における分子の光分解

三 重 大 工 川 崎 昌 博

分子内電荷移動型化合物 [D-(CH₂)_n-A] の光反応と磁場効果

東 大 教 養 務 台 潔

アルカリ金属と水素を含むグラファイト層間化合物の NMR

日 大 文 理 宮 島 清 一

新しい Organic metal, organic super conductor の合成と物性研究

東 大 物 性 研 斉 藤 軍 治

有機光電導体の紫外光電子分光	阪 大 工 城 田 靖 彦
ミリケンビン領域での超電導性有機及び黒鉛物質の構築	熊 大 理 佐 野 瑞 香
累積膜の手法による有機超薄膜の形成とその光電気物性	埼 玉 大 理 中 原 弘 雄
振動状態を選別したイオン-分子反応 $C_2D_2^+ + H_2$	東 大 教 養 本 間 健 二
アセチレンと酸素分子の反応	東 工 大 理 足 田 巧
レーザー光を用いた金属クラスターの発生	公 害 研 鷺 田 伸 明
アミン類の多光子イオン化と分子内緩和過程	三 重 大 工 佐 藤 博 保
超音速分子流中に生起するターシアノアントラセン分子錯合体の構造と安定化エネルギーの検討	京都工繊大繊維 平 山 鋭
Ar ($^3P_{0,2}$) 衝突によるBrCNの解離励起過程	東 大 理 近 藤 保
Ar ($^3P_{0,2}$) 衝突による分子解離反応の空間的異方性	東 大 理 永 田 敬
黒リンの intercalation compound の合成と電気的性質	室 蘭 工 大 稲 川 郁 夫
新しい電荷受容体の合成と物性研究	東 大 理 三津橋 務
トンネル分光法による黒リン及び有機超伝導体の電子構造の研究	東 大 物 性 研 岩 崎 紀 子
トリメチレンメタンのカルベンアナログにおける多重度の研究	東 大 教 養 塚 田 秀 行
局在化 MO による分子内 $N \cdots C=O$ 相互作用の解析	日 大 理 工 高 瀬 精 一
環状配位子-金属錯体の構造	静 大 教 育 広 田 文 彦
ニトロアルカンの配位化学	岡崎女子短大 伊 藤 晴 子
金属錯体の立体配置解析による分子内の弱い相互作用の研究	九 大 理 中 村 道 生
安定なチオアルデヒドの反応性の研究	東 大 理 石 井 昭 彦
生体分子の構造と機能についての理論的研究	茨 城 大 理 渡 辺 義 孝
アセチルアセトン金属錯体の構造と電子状態	静 大 理 柴 田 周 三
分子軌道計算における分子積分・SCF 計算・固有値問題のベクトル化	東 大 理 小 杉 信 博
高分子系における励起状態相互作用の動的測定	東工大資源研 田 附 重 夫
花卉中のアントシアニンの状態	名古屋自由学院短大 那 須 佳 子

¹⁴N NMRによる脂質膜物性の研究

キラールな遷移金属触媒を用いる高選択的不斉合成の開発

軸性キラールなホスフィン類の合成とその機能開発

オキサメタラサイクルの合成と反応性に関する研究

UVSOR 分光計測システムの製作

新しいハロゲン架橋一次元鎖状白金錯体の物性と電子状態

ペロブスカイト酸化物超伝導体に対する圧力効果

ピリジニルラジカルと無機塩との相互作用

金属-金属結合をもつ有機金属錯体の光化学反応の時間分解 ESR による研究

Mo^{II} 六核クラスターの基底及び光励起状態の反応性

配位高分子の光物性と光化学

前周期遷移金属カルコゲニド錯体

立体障害を持つベンゼンセレナート Mo(IV) 錯体の合成

低原子価遷移金属テトラチオール錯体の合成と反応性

二酸化炭素の光電気化学的還元

新しい遷移金属オスフィン錯体の合成と物性に関する研究

九 大 薬 亀 井 洋 子

愛 工 大 井 上 眞 一

埼 玉 大 工 宮 下 晃

金 城 学 院 大 山 川 仁

愛 工 大 高 橋 欣 弘

九 大 教 養 山 下 正 廣

東 大 工 北 沢 宏 一

東 北 大 非 水 研 池 上 雄 作

東 北 大 非 水 研 岩 泉 正 基

東 北 大 理 佐 々 木 陽 一

徳 島 大 工 神 田 精 一

阪 大 理 巽 和 行

阪 大 理 上 山 憲 一

大阪府大総合科学 吉 田 尋 勝

東 北 大 理 木 戸 寛 明

名 大 理 大 石 知 司

招へい協力研究

〔前 期〕

トンネル型非断熱遷移に係る数学的問題

超高速化学反応の研究

超高純度鉄表面を利用する分子薄膜の作成

フェノール・水クラスターのレーザー光電子分光

有機金属錯体の質量分析

非晶質・溶存金属錯体の局所構造

生体分子の構造変化と機能

東 工 大 理 西 本 敏 彦

阪 大 基 礎 工 又 賀 晃

千 葉 大 工 日 野 照 純

慶 應 大 理 工 茅 幸 二

国際基督教大教養 デヴィッドA.ロリガー

熊 大 工 大 吉 昭

梶 山 女 学 園 大 右 衛 門 佐 重 雄

時間分解分光計測システムの整備

北大応電研 進藤善雄

〔後 期〕

化学進化に関連する星間分子とそのスペクトル

東工大 理大 島 泰 郎

星間分子宇宙電波分光の今後の問題

東大東京天文台 森 本 雅 樹

フリーラジカルの多光子イオン化

北大応電研 勝 又 春 次

生体分子の構造変化と機能

梶山女学園大 右衛門佐 重雄

研 究 会

〔前 期〕

ラマン分光法のフロンティア

分 子 研 北 川 禎 三

〔後 期〕

化学反応と生成に対する磁場効果研究の現状と展望

慶應大理工 茅 幸 二

均一系触媒作用の基礎過程とその制御

豊橋技大 伊 藤 健 児

超微粒子の生成とキャラクタリゼーション

名 大 理 和 田 伸 彦

分子研コロキウム

- 第 241 回 昭和58年12月21日
時間分解 ESR 法による短寿命三重項状態と遊離基の研究 (広田 襄)
- 第 242 回 昭和59年 1 月11日
Organic Metals から Organic Superconductors (斉藤 軍治)
- 第 243 回 1 月25日
新しい高機能遷移金属錯体触媒の開発 (高谷 秀正)
- 第 244 回 2 月 1 日
有機分子性凝集体の非晶質状態 (丸山 有成)
- 第 245 回 2 月 8 日
ミュオンと化学 (山崎 敏光)
- 第 246 回 2 月15日
星間分子と実験室でのマイクロ波分光 (齋藤 修二)
- 第 247 回 2 月22日
ファンデルワールス分子の赤外光解離 (西山 岩男)
- 第 248 回 2 月29日
音波と分子内回転について (野村 浩康)
- 第 249 回 3 月 7 日
化学反応のポテンシャル面と動力学 (加藤 重樹)
- 第 250 回 3 月14日
光芳香族求核置換反応の配向性
—芳香族置換反応に関する「予言」の発展— (務台 潔)
- 第 251 回 4 月11日
TESICO 法による簡単な分子の電荷移動反応 (加藤 立久)
- 第 252 回 4 月18日
Time-Resolved Fluorescence Studies of Solvent Relaxation and Applications in
Lipid Vesicles
(D. Phillips; The Royal Institution)
- 第 253 回 4 月25日
非電解質水溶液の計算機シミュレーションについて (田中 秀樹)

- 第 254 回 5 月 2 日
Recent Controversy on Imidyl Radical Chemistry: Is there Σ and Π Radicals ?
(Y. L. Chow; Simon Fraser Univ.)
- 第 255 回 5 月 9 日
Infrared Spectroscopy of the H_3^+ Ion
(A. Carrington; Oxford Univ.)
- 第 256 回 5 月 16 日
Subnanosecond Fluorescence Studies of Adsorbed Dye Molecules
(K. Kemnitz; Univ. Erlangen-Nuernberg)
- 第 257 回 5 月 30 日
水素結合型クラスターの検出, イオン化及び構造 (篠原 久典)
- 第 258 回 6 月 6 日
Ab Initio CI Calculations of Excitation Energies of Porphyrins
(E. R. Davidson; Univ. of Washington Seattle, WA)
- 第 259 回 6 月 13 日
希土類-ロジウム-ボロン系の結晶化学 (武居 文彦)
- 第 260 回 6 月 20 日
水和電子について (船橋 興一; Univ. of Notre Dame)
- 第 261 回 6 月 27 日
ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造 (鳥海 幸四郎)
- 第 262 回 7 月 4 日
テトラベンゾペンタセン (TBPA) の可逆的光酸素付加反応 (佐藤 直樹)
- 第 263 回 7 月 11 日
Infrared Photodissociation of Polyatomic van der Waals Molecules
(W. R. Gentry; Univ of Minnesota)
- 第 264 回 7 月 18 日
遷移金属錯体と芳香族分子におけるレーザースピン偏極 (高木 芳弘)
- 第 265 回 7 月 25 日
Periodic trends in the Chemistry of the Metal Complexes of the $C_{22}H_{22}N_4^{2-}$ Macro-
cycle Derived from o-Phenylenediamine and 2, 4-Pentanedione.
(V. L. Goedken; Florida State Univ., Tallahassee)

- 第 266 回 8 月 29 日
荷電分子の赤外線分光 (岡 武史 ; Univ. of Chicago)
- 第 267 回 9 月 5 日
Intramolecular Charge Transfer in Bichromophoric Systems Containing an Aromatic Cation
(J. Faure ; パリ 南大学物理化学研究所)
- 第 268 回 9 月 12 日
Applications of Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy in Chemistry and Biology
(R. E. Hester; Univ. of York)
- 第 269 回 9 月 19 日
分子線化学 II , 断熱反応と非断熱反応の動力学 (正 嶋 宏祐)
- 第 270 回 9 月 26 日
フタロシアニンを構成単位とする低次元伝導体 (稲 辺 保)
- 第 271 回 10 月 17 日
光解離生成物の時間分解高分解能分光
— SO_2 の 193 nm 光解離過程 — (金森 英人)
- 第 272 回 10 月 24 日
The Melting of Clusters and Real Melting
(R. S. Berry; Univ. of Chicago)
- 第 273 回 10 月 31 日
高分子ゲルの相転移現象 (田中 豊一 ; MIT)
- 第 274 回 11 月 7 日
Point Groups, Permutation-Inversion Groups, and Extended Groups
(J. T. Hougen; N. B. S.)
- 第 275 回 11 月 14 日
Recent Studies on the Radiation Chemistry and Photochemistry of Alkyl Halides
(R. M. Iyer; Bhabha Atomic Research Centre, India)
- 第 276 回 11 月 28 日
Reaction Dynamics of Elementary Ion-Molecule Processes via Beam Scattering
(Z. Herman; J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Czechoslovakia)

第 277回 12月 5 日

色素・半導体の光触媒作用

－水素発生と有機合成への応用－ (坂田 忠良)

第 278回 12月12日

Quantitative Prediction of Infrared Spectra

(W. B. Person; Univ. of Florida)

編 集 後 記

今年は分子研創立10周年を迎え、多くの記念事業が計画されています。出版関係でも、「分子の世界」や「10年の歩み」の企画がありますので、分子研レターズの編集の方は“平常心”で行う事になりました。

今回は「視点」を外国人評議員であられたフロリダ州立大学の Kasha 先生にお願いしました。昨年4月から錯体化学実験施設が発足しましたが、これに伴って「流動部門」という新しい構想の部門がスタートしました。レターズ欄でこれを取り上げました。今回編集に携わったのは下記の4名です。お忙しい中原稿をご執筆下さいました多くの方々に改めて厚くお礼を申し上げます。

中 村 宏 樹 (代表)

伊 藤 翼

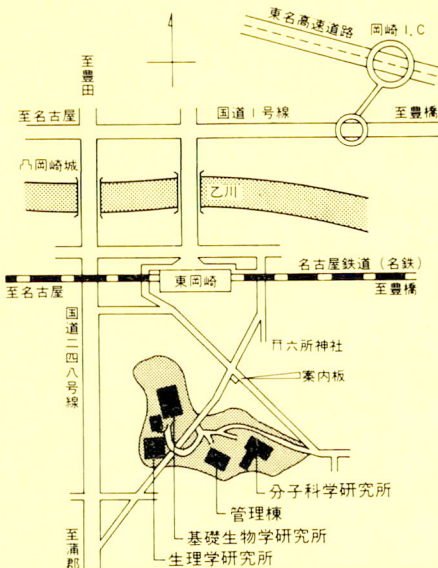
木 村 克 美

吉 原 經太郎

—分子研レターズ No.13—

発行年月	昭和60年 3 月
印刷年月	昭和60年 3 月
発 行	岡崎国立共同研究機構 分 子 科 学 研 究 所
編 集	分子科学研究所共同研究専門委員会
印 刷	株式会社 荒 川 印 刷

位置図



交通案内

- 東京方面から
豊橋駅下車、名古屋鉄道に乗り換えて東岡崎駅下車（豊橋－東岡崎間約25分）南へ徒歩で約7分。
- 大阪方面から
名古屋駅下車、名古屋鉄道に乗り換えて東岡崎駅下車（新名古屋－東岡崎間約35分）南へ徒歩で約7分。
- 自動車利用の場合
東名高速道路の岡崎1.Cをおりて、国道1号線にでて西へ約10分。

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所

〒444 岡崎市明大寺町西郷中38

代表電話番号〈0564〉54—1111

《時間外直通電話番号》

理論研究系 (53) 4 6 6 0

分子構造研究系 (53) 7 3 2 2

電子構造研究系 (53) 7 3 2 4

分子集团研究系 (53) 7 3 2 6

相関領域研究所 (53) 5 7 2 1

電子計算機センター (53) 5 7 2 2

極低温センター (53) 5 7 2 0

機 器 セ ン タ ー (53) 5 7 2 7

化 学 試 料 室 (53) 5 7 2 8

装 置 開 発 室 (53) 5 7 2 9

極端紫外光実験施設 (52) 6 1 0 1

